

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2021.091>



铀“稳定”同位素分馏及其在地球科学中的应用

梁正伟, 田世洪*

东华理工大学核资源与环境国家重点实验室, 江西南昌 330013

摘要: 铀“稳定”同位素 ($^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$, 通常记为 $\delta^{238}\text{U}$) 目前已经成为非传统稳定同位素领域的研究热点. 20 世纪人们曾经认为铀同位素不存在分馏, 因而铀同位素研究发展缓慢. 然而随着分析技术的发展, 人们发现自然界中铀同位素 ^{238}U 和 ^{235}U 存在显著的分馏, 可以作为良好的示踪工具. 迄今为止, 已经有大量铀同位素作为古氧化还原指标的研究发表, 比如用铀同位素示踪地球近地表环境氧含量随时间的演化以及生物大灭绝与海洋氧化还原状态之间的潜在关系. 尽管铀同位素在水圈和生物圈协同演化领域取得了丰硕的研究成果, 但仍有不少问题亟待深入解决. 例如, 生物和非生物还原高价铀的微观反应过程对铀同位素分馏的影响, 以及铀同位素如何示踪铀矿物质来源等. 系统总结了铀同位素地球化学最近十年的研究进展, 希望将来铀同位素在铀多金属矿床成因和高温地球化学领域能有所突破.

关键词: 铀同位素; 分馏机理; 示踪; 氧含量; 生物灭绝; 氧化还原状态; 铀矿; 地球化学.

中图分类号: P597.2

文章编号: 1000-2383(2021)12-4405-22

收稿日期: 2021-05-02

Uranium “Stable” Isotope Fractionation and Its Applications in Earth Science

Liang Zhengwei, Tian Shihong*

State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang 330013, China

Abstract: Uranium isotope ($^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$, usually expressed as $\delta^{238}\text{U}$) has been the research hotspot in the field of non-traditional stable isotopes. In the last century, it was thought that uranium isotope fractionation did not exist, so the development of uranium isotope research was very slow. However, with the development of the analytical technology, it has been found that there exists significant fractionation between ^{238}U and ^{235}U in nature, which makes uranium isotopes an ideal tracer in Earth science. Indeed, overwhelming amounts of studies of uranium isotopes as a paleo-redox proxy have been published so far, most of which use uranium isotope to track the evolution of oxygen levels of Earth's subaerial environments through time and, furthermore, the potential relationship between the several big mass extinctions and the redox conditions of the oceans. Although researches on uranium isotope have achieved progresses in the co-evolution of the hydrosphere and biosphere, some problems still remain some unsolved. For example, the effects of microcosmic pathways of biological and abiotic reduction reactions on uranium isotope fractionation, and how the $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ can trace the source of uranium ore deposits. Here, in this paper, it provides an overview of the uranium and its isotope geochemistry over the last decades, aiming at promoting applications of uranium isotopes in the genesis of uranium polymetallic deposits and high-temperature geochemistry in the future.

Key words: uranium isotopes; fractionation mechanism; tracer; oxygen level; mass extinction; redox condition; U ore deposit; geochemistry.

基金项目: 东华理工大学博士启动基金 (No.DHBK2019292); 国家自然科学基金 (No.41773014); 江西省“双千计划”创新领军人才长期项目和东华理工大学高层次人才引进配套经费 (No.1410000874).

作者简介: 梁正伟 (1987—), 男, 助理研究员, 主要从事同位素地球化学研究. ORCID: 0000-0002-2152-2751. E-mail: liangzhengwei2012@icloud.com

* 通讯作者: 田世洪, E-mail: s. h. tian@163.com

引用格式: 梁正伟, 田世洪, 2021. 铀“稳定”同位素分馏及其在地球科学中的应用. 地球科学, 46(12):4405-4426.

铀(Uranium, 元素符号 U)是自然界稳定存在的最重的元素。铀元素自 1789 年首次由马丁·克拉普罗特(Martin Klaproth)发现后,就对人类的生活和社会进程产生了极大的影响。铀属于过渡金属,d 轨道效应使得铀化合物多呈现出五颜六色的外观,因而早期铀化合物主要被应用于瓷器染色。到第二次世界大战末期,科学家们就已经认识到铀具有核裂变的特性,是核燃料和核武器的理想原材料。目前世界上发达国家至少三分之一的电力来自核能发电,尤其以法国为最高,其核电能占据了全法国总电能的将近 80%。此外,纯度大于 90% 的高纯铀(^{235}U)主要用于制造核武器,而 ^{238}U 可用来制造贫铀弹。因此,铀资源及其开发利用直接关乎着一个国家的经济与国防安全命脉。

铀同位素在地球科学领域有着重要的应用。比如 U-Th-Pb 同位素体系定年是目前最成熟、应用最广泛的地质年代学研究手段之一。锆石微区原位 U-Pb 定年,使科学家们对地球以及天体的年龄和演化历史有了更深刻的认识(Guo *et al.*, 2014; Valley *et al.*, 2014)。同时,锆石和磷灰石等副矿物(U-Th)/He 定年也经常用来示踪岩浆热演化历史和沉积物源示踪研究(冯乾乾等, 2018; 张雄等, 2019)。此外, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 是低温地表地球化学新的研究热点,在地表风化、物源示踪、颗粒破碎年龄计算等方面有着重要的应用(Li *et al.*, 2016, 2017, 2018; 李高军等, 2019)。而研究古老岩石及沉积物的铀同位素($^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$)可以对地质历史时期的古海洋氧化还原状态演化提供新的约束(Brennecke *et al.*, 2011a; Kendall *et al.*, 2013; Partin *et al.*, 2013a, 2013b; Goto *et al.*, 2014; Kendall *et al.*, 2015; Tissot and Dauphas, 2015; Wang *et al.*, 2015a, 2016, 2018; Lau *et al.*, 2017; Wei *et al.*, 2018; Gilleaudeau *et al.*, 2019; Lau *et al.*, 2020; Zhang *et al.*, 2020b),进而对生命演化问题提供新的视角。此外,铀同位素组成也是解释铀矿床成矿物质来源和富集机制的重要判别指标(Bopp *et al.*, 2009; Brennecke *et al.*, 2010; Murphy *et al.*, 2014)。本文系统总结了铀同位素($^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$, 通常记为 $\delta^{238}\text{U}$)地球化学最近十年的研究进展,希望能加快铀同位素在地球科学,尤其是在铀多金属矿床成因和高温地球化学领域的研究进程。

1 铀的地球化学性质及其在主要储库中的含量

1.1 铀的地球化学行为

铀在自然界中存在 3 种同位素: ^{238}U 、 ^{235}U 和 ^{234}U ,均具有放射性,半衰期分别为 4 468 Ma、703.8 Ma 和 0.248 Ma(Jaffey *et al.*, 1971; Stirling *et al.*, 2007; Weyer *et al.*, 2008)。天然铀是这 3 种同位素的混合物,其中 ^{238}U 在自然界最为常见,其丰度高达 99.275%,另外两种铀核素 ^{235}U 和 ^{234}U 的丰度比例分别为 0.72% 和 0.005 4% (Stirling *et al.*, 2007; Weyer *et al.*, 2008)。铀属于锕系元素,金属单质化学性质活泼,极易被空气氧化,因而自然界中常以铀化合物的形式产出。铀极容易失去外层全部价电子而形成非常稳定的电子构型,因而具有强亲氧性。在地幔部分熔融过程中,铀几乎全部进入熔体相。自然界中铀存在四种正价态: U^{3+} 、 U^{4+} 、 U^{5+} 和 U^{6+} ,通常 +3 价和 +5 价极不稳定,极容易被氧化成为 +4 价和 +6 价。与碱金属和碱土金属不同,铀在自然界几乎不存在简单阳离子。在熔体和流体相中,铀基本上以铀酰离子形式(UO_2) $^{2+}$ 存在。铀在地壳中广泛分布,目前富含铀矿物多达 200 多种,其中沥青铀矿和钾钒铀矿是最常见的两种含铀矿物。此外,由于 U^{4+} 离子半径大小和电价与 Th、Zr 等元素相近,因而经常与 Th、Zr 和 REE 等元素存在广泛的类质同象替换。比如,经常被用于定年的矿物锆石和独居石—锆石的铀含量可达 $10^3 \mu\text{g/g}$,而富铀独居石的铀含量则可达到百分含量级别。

1.2 硅酸岩地球中铀的含量

前人研究表明,铀在各个地质体和储库中的含量极为不均一。地球的铀主要分布在地壳和地幔中,而在地核中的含量极低(McDonough, 2014)。最新的一项高温高压实验研究表明,铀在地核中的含量可能达到 $8 \mu\text{g/g}$ (Wohlers and Wood, 2017)。总体上,铀属于耐熔的亲石元素,在地球分异演化过程中主要富集在熔体中(Taylor and McLennan, 1985)。地壳中的铀占硅酸盐地球总铀储量的 30%,其平均含量为 $1.3 \mu\text{g/g}$ (Rudnick and Gao, 2003),而其中以上地壳的丰度为最高(2.7×10^{-6} ; Taylor and McLennan, 1985; Rudnick and Gao, 2003)。不同于地表高氧含量,地幔中铀多以难溶的 U^{4+} 低氧化态为主,其含量估计为 22 ng/g (Wood *et al.*, 1999)。

1.3 水圈及海洋沉积物中铀的含量

河流是连接大陆地壳和海洋直接铀循环的重要纽带.研究表明全球的主要河流的铀含量极低,不超过 1.5 ng/g,并且不同地理纬度的河流的铀含量基本变化不大(Andersen *et al.*, 2016).现代海洋是铀的重要储库.20 世纪 80 年代人们认为铀在现代海洋中主要以稳定的碳酸铀酰离子 $U^{6+}O_2^{2-}(CO_3)_3^{4-}$ 的形式存在(Djogić *et al.*, 1986).然而,最新的研究认为铀在现代海洋的 pH 条件下,铀的存在形式以中性的 $Ca_2UO_2(CO_3)_3$ 为主,其所占比例将近 60% (Chen *et al.*, 2016).

铀在海洋中属于保守元素,滞留时间为 0.56 Ma(Dunk *et al.*, 2002),远远大于海水充分混合所需时间(约 1 ka),因而现代大洋海水中的铀含量及其同位素组成非常均一.夏威夷和百慕大的海水样品的研究表明海水中铀含量极低(3.25 ng/g)(Weyer *et al.*, 2008).虽然海水中铀含量较低,但由于海水总量大,现今大洋的铀总储量将近约 19×10^{12} mol(Dunk *et al.*, 2002),因而是铀的重要储库.在静海强还原条件下产出的富含有机质黑色页岩中铀含量可高达 1 250 $\mu\text{g/g}$ (Weyer *et al.*, 2008; Kyser, 2014).而普通页岩铀的含量(3.7 $\mu\text{g/g}$)略高于大陆上地壳含量(2.7 $\mu\text{g/g}$; Rudnick and Gao, 2003).

海洋原生生物成因碳酸盐的铀含量变化较大.其中珊瑚中含量最高(2.11~2.86 $\mu\text{g/g}$),其次鲕粒碳酸盐含量为 2.85 $\mu\text{g/g}$,红藻和绿藻(0.58~2.22 $\mu\text{g/g}$),棘皮动物(0.26 $\mu\text{g/g}$)和壳类动物(0.06 $\mu\text{g/g}$)(Chen *et al.*, 2018a).

铁锰结核(壳)属于自生海洋沉积物.铁锰结核(壳)在仅整个海洋的铀汇中占据极小部分(<3%; Dunk *et al.*, 2002).铁锰结核(壳)的铀含量变化较大(2~20 $\mu\text{g/g}$)(Weyer *et al.*, 2008; Goto *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2016).即使同一样品,不同年龄的铁锰结核铀含量也存在较大的变化,且与年龄无相关性(Wang *et al.*, 2016).因此,有学者认为铁锰结核(壳)的铀含量并不直接受控于海水的铀含量,而是和生长过程密切相关(Wang *et al.*, 2016).

2 铀同位素分析测试

2.1 化学前处理

目前铀同位素的精准测试依赖于多接收电感耦合等离子质谱仪(MC-ICP-MS)或者热电离质谱仪(TIMs).因而,有必要利用离子交换树脂进行化

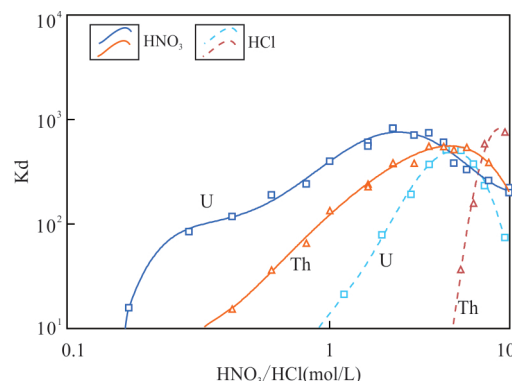


图 1 Th 和 U 元素在铀特效树脂 U-TEVA 的分配系数(Kd)随酸硝酸和盐酸浓度的变化(数据引自 Tissot and Dauphas, 2015)

Fig.1 The distribution coefficients of Th and U on U-TEVA resin in the concentration of HNO_3 and HCl (data sources are from Tissot and Dauphas, 2015)

学纯化被测元素,这样有利于去除测试过程中引入不必要的干扰,例如基体效应、多原子干扰和氧化物干扰等.首先,树脂的选取至关重要.其中常用的一种是美国 Eichrom Technologies 生产的铀特效树脂 U-TEVA,这种树脂在较高浓度的硝酸或盐酸介质中 U 系元素的分配系数很高(可高达 1 000;图 1),因而被用来对元素 Th、U 和 Pu 进行纯化富集(Horwitz *et al.*, 1992; Weyer *et al.*, 2008; Tissot and Dauphas, 2015).表 1 显示了使用铀特效树脂 U-TEVA 来分离铀的化学过程(Weyer *et al.*, 2008; Tissot and Dauphas, 2015).

另外一种铀特效树脂 TRU-Spec 也经常用来分离纯化铀元素(Luo *et al.*, 1997; Stirling *et al.*, 2007).这种树脂对铀系元素来说有着更大的分配系数($U > 1\ 000$, $Th > 10\ 000$;图 1).Andersen *et al.* (2015)使用“两柱法”测定玄武岩铀同位素.他们先用 TRU-Spec 树脂在 2 M HNO_3 介质中将基质元素淋洗掉,然后用 0.3 N HF -0.1N HCl 的混酸收集 U,而后蒸干.将蒸干后的样品用 3 M HNO_3 溶解后将转到铀特效树脂 U-TEVA,进行二次纯化.值得注意的是,第一步得到的物质通常会混入一些树脂 TRU-Spec 带来的有机质,而在第二步分离前需要用硝酸和双氧水的混酸去除有机质.

2.2 分析测试与校正

早在 1930 年代,人们就开始尝试利用质谱仪对铀同位素 $^{238}U/^{235}U$ 比值进行分析测试.最早由 Nier (1939)利用 UCl_4 or UBr_4 在热电离质谱仪(TIMs)

表 1 利用 U-TEVA 树脂分离铀步骤
Table 1 Separation protocol of U on U/TEVA

步骤	加酸介质	体积	目的
清洗柱	0.05 M HCl	20 mL	清洗柱
平衡柱	3 M HNO ₃	6 mL	
上样	3 M HNO ₃	10 mL	
淋洗	3 M HNO ₃	40 mL	仅保留 Th、U 和 Np
盐酸介质	11 M HCl	6 mL	
接 Th、Np	5 M HCl+0.1 M oxalic	20 mL	洗掉 Th、Np
去草酸	5 M HCl	10 mL	
接 U	0.05 M HCl	25 mL	回收 U

注：引自 Weyer *et al.*(2008); Tissot and Dauphas(2015).

完成. 他们通过一系列铀矿样品的测试, 给出了 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 的推荐值为 138.9 ± 1.4 . 20 世纪 60 年代至 20 世纪 70 年代, 科学家利用气体 UF_6 测定的铀矿样品铀同位素组成的最佳精度水平基本上在 $\pm 0.2\%$ (Cowan and Adler, 1976). 到 20 世纪 80 年代, Chen and Wasserburg(1980)他们在加州理工学院利用当时世界上最先进的“Lunatic I” TIMS 改进了 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 的分析测试, 并将其应用于天体地质学. 他们全新的测试方法将 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 的精度限定在千分级别, 最为重要的是, 该测试方法将所需样品分析的量降低至纳克级别, 相较于此前的 UF_6 方法, 大大降低了所需样品的量. 此外, 他们首次将 ^{236}U - ^{233}U 双稀释剂(double spike)应用于铀同位素分析测试, 用以校正在铀同位素测试过程中的质量歧视, 该方法使得铀同位素的分析测试进入一个全新的阶段.

进入 21 世纪后, ^{236}U - ^{233}U 双稀释剂的应用给分析技术带来了巨大的革新, 使得 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 的分析精度大大提高 (Stirling *et al.*, 2007; Weyer *et al.*, 2008; Andersen *et al.*, 2015; Tissot and Dauphas, 2015; Wang

et al., 2015a). 最近 15 年内有关铀同位素的文章都无一例外地应用了双稀释剂方法. 相较于样品标样间插法(sample-standard bracketing, SSB), 稀释剂方法的主要优势在于: (1) 可获得更高更可靠的分析准确度和精度(图 2). 欧盟标准物质中心(IRMM)的双稀释剂铀同位素标准物质 IRMM-3636, 由高纯度的 ^{233}U 和 ^{236}U 制备, 利用这种稀释剂对含铀样品进行测试标定, 可达很高的精确度 (Richter *et al.*, 2008). 目前世界上绝大多数实验室利用该双稀释剂和多接受电感耦合等离子质谱仪(MC-ICP-MS), 使得目前铀同位素的分析测试精度优于 $\pm 0.1\%$, 部分研究精度甚至可以达到 $\pm 0.03\%$ (Andersen *et al.*, 2015). Tissot and Dauphas(2015)经过对比利用双稀释剂方法和只用样品标样间插法得到部分岩石标样 USGS 的铀同位素组成, 再次证实只用 SSB 得到的结果在精确度远远差于利用双稀释剂法得到的结果(图 2). (2) 可校正在化学分离过时产生的同位素分馏, 并且对回收率的要求不太高, 不需要 100% 回收率. (3) 可在同位素测定过程中同时得到高准确度的元素含量. (4) 基体效应影响较小. 应用样品标样间插法进行质谱质量校正需要标样和待测样品的同位素浓度尽可能一致或接近(浓度差范围最好不超过 10%), 以减小基体效应带来的影响 (Anbar *et al.*, 2001).

3 主要储库的铀同位素组成和全球铀循环

3.1 主要储库铀同位素组成

查明不同地质储库的铀同位素组成是应用铀同位素示踪的前提. 作为铀最主要的储库—大陆

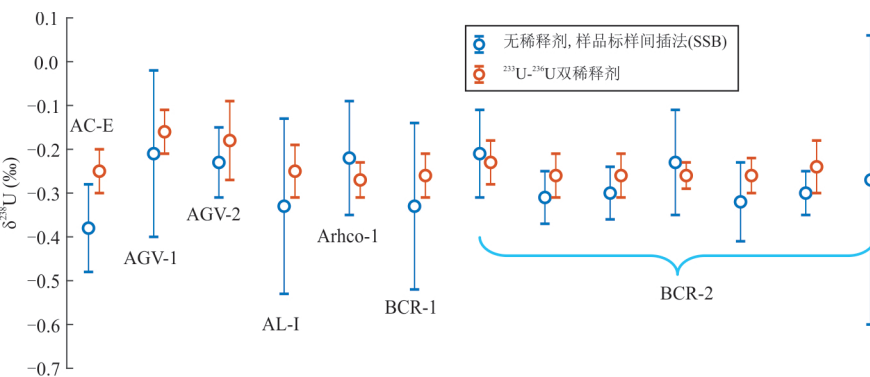


图 2 用双稀释剂和只用样品标样间插法(SSB)法得到的铀同位素结果对比(数据来源于 Tissot and Dauphas, 2015)

Fig.2 Comparison of uranium isotope compositions obtained from double spike and just sample-standard bracketing(data sources are from Tissot and Dauphas, 2015)

地壳—不同的学者采用了不同的方法进行估计.例如, Weyer *et al.* (2008) 利用花岗岩和玄武岩铀同位素组成来反映地壳的铀同位素组成. 他们发现玄武岩样品的铀同位素组成较为均一 ($\delta^{238}\text{U} = -0.30\text{‰}$), 而花岗岩样品铀同位素组成则极为不均一 ($\delta^{238}\text{U} = -0.20\text{‰} \sim -0.46\text{‰}$). Telus *et al.* (2012) 分析了 21 件 I 型、S 型和 A 型花岗质岩石样品的铀同位素组成, 其中大部分花岗岩的铀同位素组成 $-0.23\text{‰} \sim -0.40\text{‰}$. Noordmann *et al.* (2016) 分析了世界各地不同地区、不同年龄的花岗岩铀同位素组成. 其中, 格陵兰岛最古老的花岗岩 ($\sim 3.8\text{ Ga}$) 具有低的铀含量 ($0.6 \sim 0.9\text{ }\mu\text{g/g}$) 和铀同位素组成 ($\delta^{238}\text{U} = -0.37\text{‰} \sim -0.39\text{‰}$); 而较为年轻的德国花岗岩 ($\sim 380\text{ Ma}$) 具有相对较高的铀含量 ($1.3 \sim 11.8\text{ }\mu\text{g/g}$) 和铀同位素组成 ($\delta^{238}\text{U} = -0.21\text{‰} \sim -0.28\text{‰}$); 其余的花岗岩则具有与德国花岗岩接近的铀同位素组成. 整体上, 这些花岗岩的铀同位素组成整体上落在地壳岩石的铀同位素组成范围内 (Weyer *et al.*, 2008; Tissot and Dauphas, 2015) (图 3). Tissot and Dauphas (2015) 在综合前人数据的基础上, 根据大陆地壳不同岩石类型的比例和铀含量估算了大陆上地壳的 $\delta^{238}\text{U}$ 推荐值为 $-0.29\text{‰} \pm 0.03\text{‰}$ (图 3).

如前所述, 相较于地壳, 地幔中的铀含量极低. 在地幔部分熔融过程中, 强不相容的铀几乎全部被提取到玄武质熔体中. 因此, 玄武岩的铀同位素组成基本可以代表地幔的铀同位素组成. Weyer *et al.* (2008) 对玄武岩的铀同位素分析结果表明玄武岩样品的 $\delta^{238}\text{U}$ 为 -0.30‰ . Andersen *et al.* (2015) 对全球不同构造背景下的一系列玄武岩 (包括大洋中脊玄武岩 MORB、洋岛玄武岩 OIB 和岛弧玄武岩 IAB) 展开了系统的铀同位素研究. 结果表明地幔在铀同位素组成上是不均一的. 洋岛玄武岩具有与整体硅酸盐地球非常相近的铀同位素组成 (-0.31‰), 而大洋中脊玄武岩则具有相对较重的铀同位素 (-0.26‰), 岛弧玄武岩则具有最轻的铀同位素值 (-0.38‰ ; 图 3).

3.2 全球海洋系统铀同位素组成与平衡

海水是铀的重要储库. 理解现今的海洋中铀同位素储库与铀同位素平衡对利用海相沉积物的铀同位素组成 $\delta^{238}\text{U}$ 重建古海洋的氧化还原状态有着至关重要的意义 (详见后文). 因而首先要查明海水及海洋主要的铀源与铀汇的铀同位素组成. 为了准

确定海水中的铀同位素组成, Weyer *et al.* (2008) 对来自夏威夷和百慕大海域的 6 件海水样品进行了铀同位素分析, 结果显示均一的铀同位素组成 ($\delta^{238}\text{U} = -0.38\text{‰} \sim -0.42\text{‰}$, 平均值为 $-0.41\text{‰} \pm 0.03\text{‰}$) (图 3). 来自太平洋和大西洋的开放海水的铀同位素组成的高精度测试也得到了相同的结果 ($\delta^{238}\text{U} = -0.39\text{‰} \pm 0.02\text{‰}$) (Andersen *et al.*, 2014; Rolison *et al.*, 2017). Tissot and Dauphas (2015) 进一步扩大了海水样品的取样范围, 他们对世界各地不同地理位置的海水样品, 包括大西洋、太平洋、地中海、墨西哥湾、波斯湾以及英吉利海峡共 18 件样品进行了铀同位素分析, 结合前人的数据, 他们给出了现今海洋铀同位素组成的推荐值 $\delta^{238}\text{U}$ 为 $-0.39\text{‰} \pm 0.005\text{‰}$. 上述研究也进一步证实了海水极为均一的铀同位素组成. 值得注意的是, 上述研究的海水样品是开放环境海水, 而一些缺氧深海水体 (比如黑海), 由于可溶性铀被还原转移至海底强还原性沉积物过程中倾向于富集重的铀同位素, 从而使得深部海水 $\delta^{238}\text{U}$ 变轻至 $\sim -0.70\text{‰}$ (Romaniello *et al.*, 2009; Rolison *et al.*, 2017).

海洋系统中的铀主要来源于陆地氧化型风化作用产生的可溶性高价铀, 这些溶解铀最终通过地表径流汇入海洋中. 前人研究也表明, 地表径流输入海洋的铀占据海洋总铀输入总量的 $80\% \sim 100\%$ (Barnes and Cochran, 1990; Morford and Emerson, 1999; Dunk *et al.*, 2002). 由于其他的铀源输入 (例如, 地下水和风积物) 所占海洋总铀的比例极小 (Dunk *et al.*, 2002), 因此, 本文在地表—海洋铀同位素循环示意图中以河流输入铀源为例 (图 4). 由于全球河流流域内地质单元的差异性, 其河流铀同位素变化非常大 ($\delta^{238}\text{U} = -0.72\text{‰} \sim +0.06\text{‰}$) (Andersen *et al.*, 2014), 而大型河流流域面积较大, 覆盖多种地质单元, 因而其铀同位素变化范围相对较小 ($\delta^{238}\text{U} = -0.31\text{‰} \sim -0.13\text{‰}$, 平均组成为 -0.27‰) (Stirling *et al.*, 2007; Noordmann *et al.*, 2012; Andersen *et al.*, 2014; Tissot and Dauphas, 2015; Noordmann *et al.*, 2016), 同理, 部分较小河流的铀同位素明显偏离平均河水铀同位素组成则可能是由于河流流域面积较小, 流域内的特定岩石类型 (例如, 黑色页岩) 的风化产物影响较大所致 (Noordmann *et al.*, 2012). 河水和大陆地壳之间平均铀同位素组成存在较小的铀同位素差异表明在地表氧化型风化过程中并不存在明显的铀同位素分馏 (Noordmann

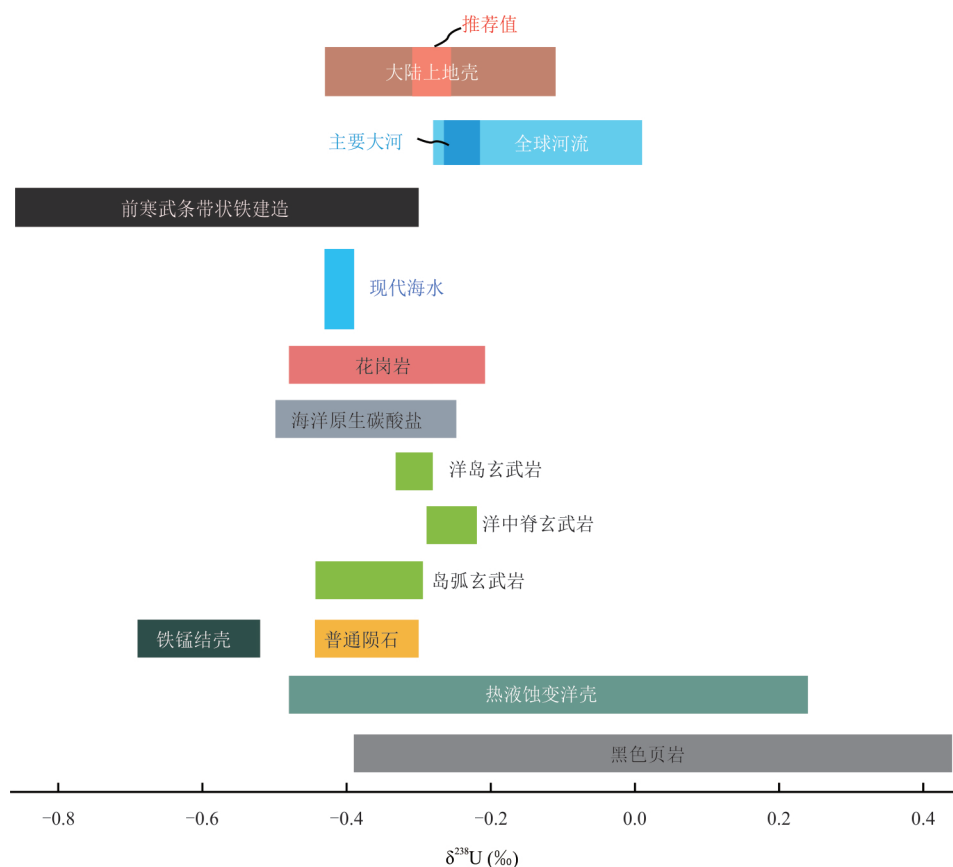


图3 自然界主要的铀同位素储库

Fig.3 Uranium isotope compositions of main reservoirs in nature

数据来源: Stirling *et al.* (2007); Weyer *et al.* (2008); Romaniello *et al.* (2013); Montoya-Pino *et al.* (2010); Noordmann *et al.* (2012, 2016); Telus *et al.* (2012); Andersen *et al.* (2014, 2015, 2017); Goto *et al.* (2014); Goldmann *et al.* (2015); Tissot and Dauphas (2015); Wang *et al.* (2016); Rolison *et al.* (2017); 图修改自 Tissot and Dauphas (2015)

et al., 2016)(图3)。

现今海洋缺氧盆地(例如,黑海、卡里亚科、波罗的海湾、新西兰湾和Kyllaren海峡)占洋底总面积不到0.3%(Dunk *et al.*, 2002; Tissot and Dauphas, 2015),但其沉积物却对海水的铀含量及铀同位素组成有着巨大的影响(Anderson *et al.*, 1989; Weyer *et al.*, 2008; Andersen *et al.*, 2014, 2017; Holmden *et al.*, 2015; Noordmann *et al.*, 2015; Rolison *et al.*, 2017)。Kyllaren(位于挪威)海峡深水铀同位素组成成为 -0.70‰ (Noordmann *et al.*, 2015),而黑海深部海水铀同位素也表现出类似的结果(2 000 m深的海水的铀同位素组成低至约 -0.68‰)(Romaniello *et al.*, 2009; Rolison *et al.*, 2017)。黑海是世界上最大的缺氧海盆,海平面以下150 m即表现出强还原性特征,在 $\sim 2\,200\text{ m}$ 的海底 H_2S 的含量则高达 $400\text{ }\mu\text{mol/L}$ (Anderson *et al.*, 1989),同时沉积大量富含有机质的黑色页岩,为典型的厌氧型沉积物。

整体上,黑色页岩铀同位素变化较大($\delta^{238}\text{U} = -0.17\text{‰} \sim +0.43\text{‰}$)(图3),且具有较海水更重的同位素($\Delta^{238}\text{U}_{\text{seawater-anoxic}} = \sim 0.4\text{‰}$)(Weyer *et al.*, 2008; Montoya-Pino *et al.*, 2010; Andersen *et al.*, 2014; Rolison *et al.*, 2017)。

弱厌氧沉积物主要位于大陆边缘环境,是海洋系统铀同位素重要的汇。典型的弱厌氧沉积环境为南美洲的秘鲁边缘(Weyer *et al.*, 2008)和位于北美洲的华盛顿边缘大陆架(Andersen *et al.*, 2016)。研究表明弱厌氧沉积物的铀同位素组成范围为 $-0.10\text{‰} \sim -0.41\text{‰}$,平均值为约 -0.24‰ (Weyer *et al.*, 2008; Andersen *et al.*, 2016, 2017)(图3)。

海洋中含金属沉积物主要包括条带状铁建造和铁锰结核(壳)。条带状铁建造是目前海洋系统中具有最轻铀同位素组成的铀汇储库($\delta^{238}\text{U} = -0.70\text{‰} \sim -0.89\text{‰}$)(Weyer *et al.*, 2008)。铁锰结核(壳)在整个海洋的铀汇中占据极小部分,然而实际

观测、实验及计算模拟均表明铁锰结核(壳)的沉积过程能很大程度影响海水的铀同位素组成(Weyer *et al.*, 2008; Brennecke *et al.*, 2011b; Goto *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2016). 研究表明,不同深度和环境的铁锰结核的年龄和生长速率存在明显差异,但其铀同位素组成变化不大($\delta^{238}\text{U} = -0.52\text{‰} \sim -0.71\text{‰}$,平均值为 -0.62‰)(Stirling *et al.*, 2007; Weyer *et al.*, 2008; Goto *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2016)(图 3 和图 4),与现今海水的铀同位素组成存在相对固定($\sim 0.23\text{‰}$)的分馏(Weyer *et al.*, 2008; Brennecke *et al.*, 2011b; Goto *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2016). 这也与 U^{6+} 吸附实验结果相吻合(Brennecke *et al.*, 2011b). 因此,铁锰结核铀同位素组成被用来示踪地质历史时期古海洋的氧化还原状态(Wang *et al.*, 2016).

海洋原生生物碳酸盐的铀同位素和现代海水之间的铀同位素分馏较小. 例如,巴哈马是位于大西洋的一个主要由珊瑚礁组成的群岛,是研究原生碳酸盐的天然理想实验室. 其自生碳酸盐岩的铀同位素为 $-0.37\text{‰} \pm 0.12\text{‰}$ (2SD)(图 3、4). 尽管不同生物种类的铀同位素的组成不同,但总体上生物碳酸盐和海水之间铀同位素组成(约 -0.40‰ ; Tissot and Dauphas, 2015; Chen *et al.*, 2018a)的分馏基本极小(除少部分鲕粒碳酸盐的铀同位素比海水重 0.15‰)($< 0.09\text{‰}$; Romaniello *et al.*, 2013; Chen *et al.*, 2018a),因此生物碳酸盐的铀同位素被广泛应用于重建古海水的氧化还原环境(Dahl *et al.*, 2014; Lau *et al.*, 2016; Chen *et al.*, 2017, 2018a; Zhang *et al.*, 2018a, 2018b, 2020b, 2020c).

海水和洋壳发生低温水岩反应过程中存在部分化学元素(如 O、Sr、U 等元素)的迁移. 蚀变洋壳因此大量富集来自海水中的铀(Staudigel *et al.*, 1995; Bach *et al.*, 2003; Kelley *et al.*, 2005; Noordmann *et al.*, 2016),并在此过程中导致明显的铀同位素分馏(Andersen *et al.*, 2015; Noordmann *et al.*, 2016). 相较于新鲜玄武岩相对均一的铀同位素组成($\delta^{238}\text{U} = -0.30\text{‰} \sim -0.26\text{‰}$)(Weyer *et al.*, 2008; Andersen *et al.*, 2015; Goldmann *et al.*, 2015),蚀变玄武岩的变化范围较大($\delta^{238}\text{U} = -0.46\text{‰} \sim +0.27\text{‰}$)(Noordmann *et al.*, 2016),与蚀变洋壳的深钻剖面的结果接近($\delta^{238}\text{U} = -0.43\text{‰} \sim +0.17\text{‰}$)(Andersen *et al.*, 2015)(图 3 和图 4).

总体上,海洋中主要的铀汇(比如黑色页岩,蚀

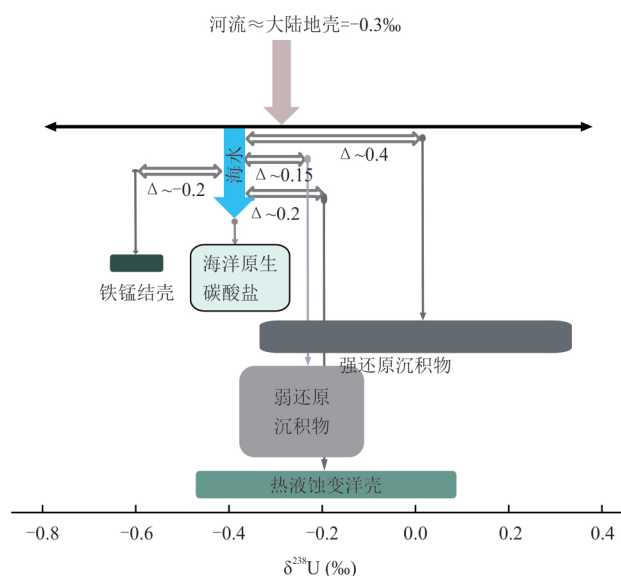


图 4 海洋系统铀同位素储库与质量平衡示意

Fig.4 Uranium isotope compositions of main reservoirs or sinks in ocean

铀同位素平衡关系为: $\delta^{238}\text{U}_{\text{河流}} = \delta^{238}\text{U}_{\text{强还原}} \times f_{\text{强还原}} + \delta^{238}\text{U}_{\text{弱还原}} \times f_{\text{弱还原}} + \delta^{238}\text{U}_{\text{原生碳酸盐}} \times f_{\text{原生碳酸盐}} + \delta^{238}\text{U}_{\text{铁锰结核}} \times f_{\text{铁锰结核}} + \delta^{238}\text{U}_{\text{热液蚀变洋壳}} \times f_{\text{热液蚀变洋壳}}$, f 为各个储库所占比例. 数据来源于 Stirling *et al.* (2007); Weyer *et al.* (2008); Romaniello *et al.* (2009); Montoya-Pino *et al.* (2010); Noordmann *et al.* (2012, 2016); Andersen *et al.* (2014, 2015, 2017); Goto *et al.* (2014); Tissot and Dauphas (2015); Wang *et al.* (2016); Rolison *et al.* (2017); 图修改自 Tissot and Dauphas (2015) 和 Andersen *et al.* (2017); 三角形符号代表不同储库与海水之间的分馏程度

变洋壳)在铀还原沉积过程中倾向富集重的同位素组成(Weyer *et al.*, 2008; Noordmann *et al.*, 2016)或者存在极小的同位素分馏(比如碳酸盐)(Chen *et al.*, 2018a);而像铁锰结核(壳)和条带状铁建造等次要的铀汇主要表现出轻的同位素组成(Weyer *et al.*, 2008; Brennecke *et al.*, 2011b; Goto *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2016). 这些铀汇的形成过程和海水之间产生不同程度、不同方向的铀同位素分馏,最终使得海水平均铀同位素组成比地表河流输入铀同位素低 $\sim 0.1\text{‰}$ (图 3 和图 4).

3.3 全球铀循环

在了解各个储库端元铀同位素的基础上,地球各圈层之间的铀循环有助于我们更深入理解铀及其同位素在地壳和地幔物质交换过程中的行为. 图 5 展示了全球铀同位素的循环过程. 在表生环境中,铀是氧化还原敏感元素,随着大气圈氧气浓度的演化,铀循环可分为 3 个主要阶段(图 5):在晚太古代以前,地球大气中氧气含量极低(Kump *et al.*, 2001;

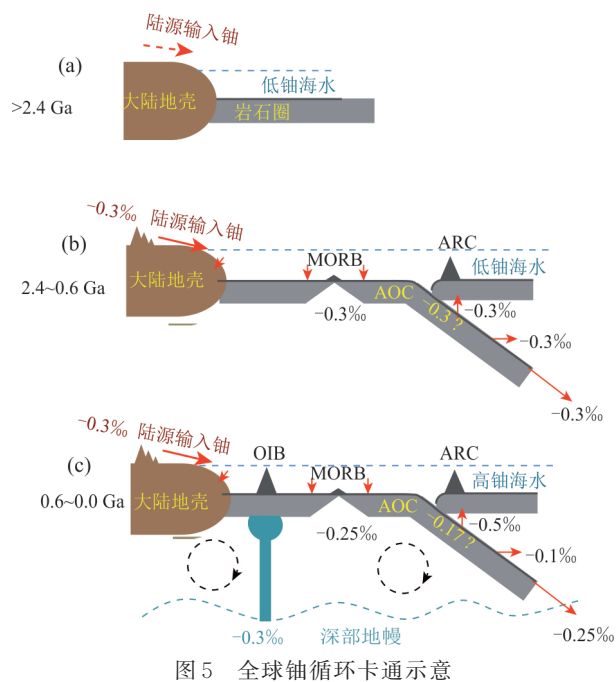


图5 全球铀循环卡通示意

Fig.5 Cartoon of the terrestrial U isotope cycle over the history of Earth

其中 AOC 代表蚀变洋壳; MORB 代表洋中脊玄武岩; OIB 代表洋岛玄武岩; ARC 代表大洋岛弧. 图修改自 Andersen *et al.* (2015)

Kump, 2008; Lyons *et al.*, 2014), 大陆地壳铀主要以四价态难溶性铀矿物 (比如晶质铀矿) 产出. 整体上海洋中的可溶性铀含量极低 (Dunk *et al.*, 2002; Hazen *et al.*, 2009). 全球的铀循环主要以沉积物中碎屑矿物或者岩石颗粒中携带的 U^{4+} 为主, 这样使得海洋沉积物中的铀同位素整体保持“相对恒定” (Kendall *et al.*, 2013; Andersen *et al.*, 2015) (图 5a).

早元古代的大氧化事件 (Great Oxidation Event, GOE) 使得大气氧气含量迅速升高, 氧化型风化作用加强, 促使了大量可溶性的铀通过河流进入海洋, 这些风化产物则基本上具有与大陆地壳相近的铀同位素组成 ($\delta^{238}U \approx -0.30\text{‰}$) (图 5b). 大氧化事件后地表氧气含量急剧回落 (Bekker and Holland, 2012; Partin *et al.*, 2013a, 2013b; Bellefroid *et al.*, 2018), 在 2.4~0.6 Ga 漫长的元古代期间海洋仍处在极度缺氧状态. 因而, 在大氧化事件期间输入海洋的高价铀通量则迅速被强还原性的海洋物质还原而沉积到俯冲板片, 该过程并无明显铀同位素分馏, 从而有理由认为此时的 IAB、OIB 以及 MORB 并无明显铀同位素差异 (图 5b).

新元古代末的第二次大氧化事件 (Neoproterozoic Oxidation Event, NOE) 以来, 尽管显生宙 (<0.6 Ga) 的氧含量存在动态波动 (Krause *et al.*,

2018), 但整体而言, 其氧含量保持在较高的水平 (Fike *et al.*, 2006; Canfield *et al.*, 2007; Lyons *et al.*, 2014; Krause *et al.*, 2018), 海洋氧化程度较高 (Canfield *et al.*, 2007; Lyons *et al.*, 2014). 海水中高价铀含量升高, 洋壳蚀变过程中与富含高价铀的海水发生交换分馏, 使得不同部位的蚀变洋壳具有不同的铀同位素组成 (图 5c): 蚀变洋壳最上部的 110 m 具有低的铀同位素组成 (-0.45‰), 而中下部 (110~420 m) 则具有相对较高的铀同位素组成 ($-0.15\text{‰} \sim +0.16\text{‰}$) (Andersen *et al.*, 2015). Andersen *et al.* (2015) 认为俯冲蚀变洋壳的不同物质 (或部位) 对不同地幔源区的贡献可能是造成岛弧玄武岩和洋中脊玄武岩铀同位素差异的主要因素: 显生宙蚀变洋壳上部及其表层大洋沉积物中轻的铀同位素在浅部俯冲过程中优先进入岛弧地幔, 并通过岛弧岩浆作用返回到地表, 而残留的重铀同位素则被带入到上地幔, 从而造成 MORB 地幔源区的铀同位素相对整体硅酸盐地球较重 (图 5c).

另外, OIB 的 Pb-Pb 模式年龄表明, 其地幔源区物质的年龄 (1.0~2.5 Ga) 较 MORB 更为古老 (Chase, 1981; Andersen *et al.*, 2015). 因而, OIB 玄武岩的铀同位素则几乎没有受到显生宙年轻俯冲洋壳物质的改造 (图 5c), 从而基本保留其硅酸盐地球的原始铀同位素组成. 最近, Freymuth *et al.* (2019) 对伊豆 (位于日本) 岛弧火山岩铀同位素的研究也得到了相同的结论——在俯冲过程中洋壳的脱流体作用会将大量具有轻铀同位素组成的物质输入到岛弧地幔, 从而使得进入上地幔的残留俯冲板片具有相对较重的铀同位素组成.

4 铀同位素的分馏机理

由于 ^{238}U 和 ^{235}U 的半衰期很长, 因而通常可以将铀同位素 ($^{238}U/^{235}U$) 近似看作“稳定”同位素 (Rademacher *et al.*, 2006). 和其他稳定同位素类似, 在应用于地球科学之前, 先要弄清楚铀同位素是否在地质过程中存在分馏? 如果有, 那么分馏机理是什么? 来自全球 90 多个铀矿样品铀同位素组成显示天然的铀矿 $^{238}U/^{235}U$ 比值变化幅度非常有限, 不超过 0.1‰ (Cowan and Adler, 1976). 随后 Steiger and Jäger (1977) 给出了整个太阳系 $^{238}U/^{235}U$ 值的推荐值 137.88. Chen and Wasserburg (1980) 对 9 个球粒陨石和地球的玄武岩的铀同位素测试同样没有检测到 $^{238}U/^{235}U$ 的变化. 因而 137.88 这一推荐值被用

于整个太阳系来测定地球年龄,以及古老岩石定年等 (Blichert-Toft and Albarède, 2008; Bell *et al.*, 2011; Guo *et al.*, 2014; Burnham and Berry, 2017).

然而,20 世纪 70 到 20 世纪 90 年代,限制于当时的仪器分析技术水平,其精度仅仅为 3‰,而这种精度很难去证实是否存在 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 的变化. 进入 21 世纪以后,随着双稀释剂和高精度分析技术的开发与应用,铀同位素 $\delta^{238}\text{U}$ 的分析精度大大提高 (Rademacher *et al.*, 2006; Stirling *et al.*, 2007; Weyer *et al.*, 2008; Goldmann *et al.*, 2015),使得科学家们逐渐认识到铀同位素很可能存在除了衰变反应之外的同位素分馏. 例如,Stirling *et al.* (2007) 发现一系列天然物质 (现代珊瑚、海水、河水、页岩和铀矿石等) 之间的 $\delta^{238}\text{U}$ 变化很大 (1.3‰). 随后的一项研究显示高温岩石样品也存在 0.26‰ 的变化 (Weyer *et al.*, 2008). Bopp *et al.* (2009) 重新对不同类型的铀矿样品进行了分析,观察到不同铀矿的 $\delta^{238}\text{U}$ 存在着显著的差异 (接近 1‰). Condon *et al.* (2010) 对一系列铀的天然标样和合成标样进行了测定. 结果表明,天然标样的 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 比值比 137.88 低了约 0.08‰. 这些研究使得科学家认为 40 多年一直被地质年代学家所“广泛”接受的 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 的比值并不是固定的.

4.1 氧化还原过程铀同位素分馏

既然铀同位素在自然界中存在类似稳定同位素的分馏行为,那么弄清楚分馏的程度、过程与决定因素,则是铀同位素应用 (见本文第 5 部分) 的首

要前提. 科学家们很早就认识到氧化还原敏感元素 (如 Fe、Se 和 Cr) 等稳定同位素分馏受控于氧化还原过程 (Ellis *et al.*, 2002; Ellis *et al.*, 2003; Johnson and Bullen, 2003),那么铀同位素在氧化还原过程中的行为如何呢? 为此,前人分别利用无机非生物和生物还原高价铀 U^{6+} ,并在此过程中检测了铀同位素分馏行为 (Rademacher *et al.*, 2006; Stirling *et al.*, 2007; Basu *et al.*, 2014; Stirling *et al.*, 2015; Stylo *et al.*, 2015).

Rademacher *et al.* (2006) 用两种微生物来还原 U^{6+} 的实验,结果表明在两种微生物还原过程中均发生了显著的同位素分馏,并且在反应产物 U^{4+} 中明显富集 ^{235}U . 然而,这一结果却和理论预测产生了矛盾. 理论研究表明,对于超重质量数的元素 (如铀和钍),影响其稳定同位素分馏的主要因素是核体积效应 (Bigeleisen, 1996a; Schauble, 2007; Abe *et al.*, 2008),而质量数差异引起的质量依赖分馏则极小,核体积效应造成的铀同位素分馏使得重的同位素通常富集在还原相中,而其分馏方向与质量依赖分馏相反 (Bigeleisen, 1996a; Schauble, 2007; Abe *et al.*, 2008). 因此,Basu *et al.* (2014) 利用同样的微生物重新进行实验,结果表明还原产物中富集重的铀同位素,这与 Rademacher *et al.* (2006) 的结论正好相反,与理论预测相一致 (Bigeleisen, 1996a; Schauble, 2007). 其中原因可能是由于 Rademacher *et al.* (2006) 的实验没有排除在反应初始的一段时间微

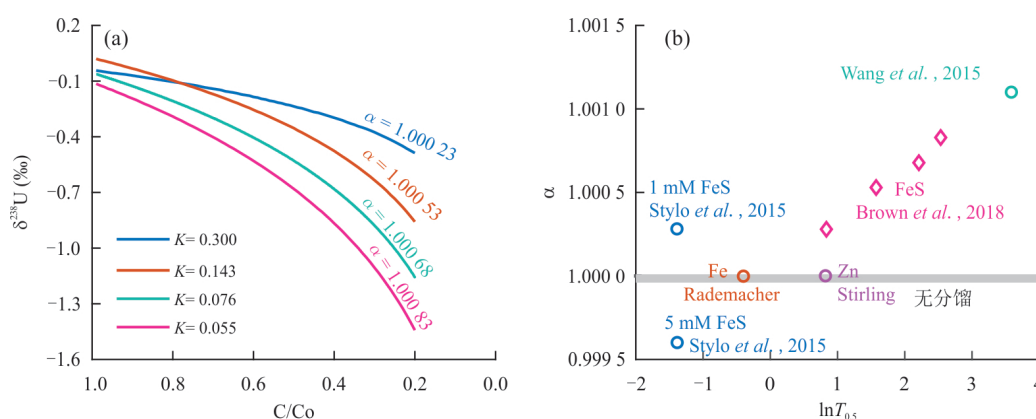


图 6 反应进程中溶液中剩余的 U^{6+} 的同位素组成

Fig. 6 $\delta^{238}\text{U}$ of dissolved uranium in the solution for each reaction rate as a function of remaining aqueous U fraction (a); Relationship between the half-life of aqueous U (representing the extent of U removal from solution) and the isotopic fractionation factor (α) in different experiments of previous studies (b)

K 为反应速率常数, K 越大, 反应速率越快. 如图 a 所示, 化学反应速率越快, 分馏的程度就越小; 反之就越大. 图 b 为不同方法消耗原始溶液中 U 的反应进程 (用 $\ln T_{0.5}$ 来表征) 与分馏因子 α 的相关性. 数据引自 Rademacher *et al.* (2006); Stirling *et al.* (2007); Stylo *et al.* (2015); Wang *et al.* (2015a); Brown *et al.* (2018)

生物细胞对铀吸附作用的影响. 后续的一系列实验研究也证实了 Basu *et al.* (2014) 的结论, 即重的 ^{238}U 富集于还原产物中. 同时这些研究发现, 生物还原过程中铀同位素的分馏程度基本在 $0.36\text{‰} \sim 0.99\text{‰}$ (Basu *et al.*, 2014; Stirling *et al.*, 2015; Stylo *et al.*, 2015; Basu *et al.*, 2020).

与此同时, 前人对非生物还原铀的过程中铀同位素的行为也做了一些研究. 最初发现单质铁和锌作为还原剂时并没有观察到铀同位素分馏 (Rademacher *et al.*, 2006; Stirling *et al.*, 2007) (图 6b). Stylo *et al.* (2015) 做了更为全面的研究, 他们分别对比了不同非生物还原剂在反应过程铀同位素分馏行为. 结果发现, 在用硫化物作为还原剂时同位素分馏较小, 而用亚铁离子或者亚铁氧化物还原的时则观察到反应产物中富集轻的同位素. 结合前人用单质铁 (Rademacher *et al.*, 2006) 和单质锌 (Stirling *et al.*, 2007) 的实验研究 (图 6b), 他们认为凡是有微生物参与的氧化还原过程均伴随着由核体积效应导致的铀同位素分馏 (重的同位素富集在反应产物 U^{4+} 中), 这一点与非生物还原过程 (无显著分馏或者相反方向分馏) 不同, 因而被用来区分生物还原与非生物还原的标志 (Stylo *et al.*, 2015). Stylo *et al.* (2015) 认为实验过程中出现的铀同位素分馏在于 U^{6+} 被还原为 U^{4+} 的过程中价电子转移的路径不同, 而电子转移则受到核(场)位移影响, 从而最终导致不同的分馏程度. 例如, 1 mol 的单质铁和锌的还原过程中可以提供 2 mol 电子, 使得 U^{6+} 可以直接获得两个价电子而还原为 U^{4+} , 该过程单向直接, 几乎不产生分馏; 而每摩尔亚铁离子在反应时只能提供 1 mol 电子, 使得 U^{6+} 在还原过程中分两步: 第一步接受一个电子形成 U^{5+} , 然后迅速歧化成 U^{6+} 和 U^{4+} , 使得整个过程间接往复, 产生较大程度的分馏. 尽管这是目前最为可信的解释, 然而, 尚需更进一步的实验证实.

最新的一项利用 FeS 还原 U^{6+} 的研究使得铀同位素分馏机制更为复杂. Brown *et al.* (2018) 发现产物中 U^{4+} 富集重的 ^{238}U , 这和上述非生物还原过程的分馏现象 (Stylo *et al.*, 2015) 不同. 作者将这种现象归因于反应速率, 反应速率越小, 平衡同位素分馏就越显著 (图 6a). 同时, 这也解释了单质铁和锌还原 U^{6+} (Rademacher *et al.*, 2006; Stirling *et al.*, 2007) 以及硫化物还原 U^{6+} (Stylo *et al.*, 2015) 过程中分馏极小, 而微生物的还原过程则较为显著. 原因可能

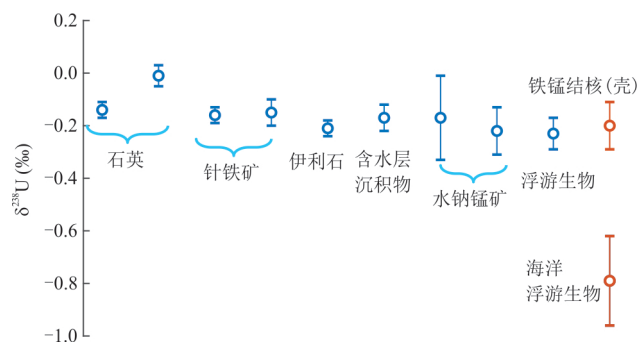


图 7 吸附过程中溶解铀和被吸附的铀之间的同位素分馏. 尽管实验所用吸附剂不同, 铀同位素分馏程度基本在 $0.17\text{‰} \sim 0.23\text{‰}$

Fig. 7 $\delta^{238}\text{U}$ offset between dissolved and adsorbed uranium. Different adsorbents show basically close offset between -0.17‰ and -0.23‰

橘黄色圆圈代表实际观测到的海洋铁锰结核、海洋浮游植物与海水之间的偏差; 数据来源 Weyer *et al.* (2008); Brenneka *et al.* (2011a); Goto *et al.* (2014); Jemison *et al.* (2016); Wang *et al.* (2016); Chen *et al.* (2020)

是在微生物作用下铀的还原速率较慢, 并且反应催化酶也使得 U^{6+} 和 U^{4+} 实现共存从而有充分的时间完成同位素交换平衡 (Basu *et al.*, 2014; Stylo *et al.*, 2015), 而无机非生物反应速率则较快. 同理, 反应速率也影响着 U^{4+} 氧化为 U^{6+} 过程中的同位素分馏. 例如, 实验表明, 在固体相 U^{4+} (例如晶质铀矿) 在被氧化为 U^{6+} 的过程中表现出极其有限的同位素分馏, 这可能是由于反应速率过快而使得 U^{4+} 和 U^{6+} 共存的时间极短以至于不足以产生较大的分馏 (Wang *et al.*, 2015a). 为了验证时间的影响, Wang *et al.* (2015b) 还做了一系列对比实验, 结果表明在 U^{4+} 和 U^{6+} 之间的同位素分馏程度随着时间逐渐升高, 直至到达平衡状态.

4.2 吸附过程的铀同位素分馏

除了上述提到的氧化还原过程造成的铀同位素分馏, 吸附过程 (不涉及氧化还原反应) 也可引起铀同位素分馏. 图 7 总结了前人利用石英、铁锰氧化物、含水层物质以及浮游生物等不同物质对铀的吸附作用实验, 并与自然界实际观测到的同位素分馏结果进行了对比 (Brenneka *et al.*, 2011b; Jemison *et al.*, 2016; Chen *et al.*, 2020) (图 7).

尽管实验所用的溶液环境条件 (如 pH 值) 和自然界海洋环境相差较大, 但实验观察到的铀同位素分馏方向和程度 ($0.15\text{‰} \sim 0.23\text{‰}$) 却基本和锰结核 (壳) 与海水之间的分馏行为基本吻合 (Weyer

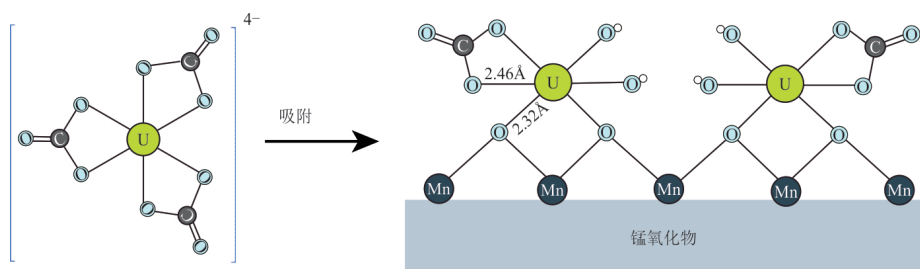


图8 溶解态的铀被吸附到铁锰氧化物表面的吸附机理(修改自 Dang *et al.*, 2016). 碳酸铀酰在吸附前后 U-O 键键长发生了改变(Dang *et al.*, 2016)

Fig.8 Postulated models of U adsorption on Fe and Mn oxides(modified from Dang *et al.*, 2016). Ball-and-stick representation of the dissolved uranyl carbonate complex. Note that the length of U-O band changes after adsorption(Dang *et al.*, 2016)

et al., 2008; Goto *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2016). 其中的分馏机制主要为溶解态铀和吸附态铀之间的配位数和配位键强度不同. 以锰氧化物为例, 吸附后铀原子周围的两个氧原子和金属氧化物表面的金属原子结合, 使得 U-O 键键长发生了变化(图 8) (Brenneka *et al.*, 2011b; Dang *et al.*, 2016). 而浮游植物和溶液存在的同位素分馏(0.23‰)可能由于生物细胞表面的有机配合体更倾向于结合轻的铀同位素(Chen *et al.*, 2020).

值得注意的是, 淡水浮游植物吸附实验结果(0.23‰)明显低于自然界观测到的海相浮游植物与海水之间的分馏程度(0.79‰)(图 7). 其原因可能在于淡水和海水的浮游生物吸附铀酰根的方式不同, 不同种类的生物细胞选择吸附的结合铀酰离子的官能团配合体不同(比如, 磷酸配合体、碳酸配合体和羟基配合体), 进而导致了两种不同浮游生物吸附的分馏方向一致, 但程度不同(Chen *et al.*, 2020).

5 铀及其同位素在地球科学中的应用

氧气是地球生物赖以生存的必不可少的元素, 地表氧气含量的变化直接影响着生物的多样性与生命的演化进程(Planavsky *et al.*, 2014; Lau *et al.*, 2017; Bellefroid *et al.*, 2018), 因而是当今地球科学领域重要的研究课题. 众所周知, 漫长的地质历史上发生了两次显著的氧化事件, 分别发生在晚太古代与早元古代之交和新元古代末(Lyons *et al.*, 2014). 而地球上出现大规模的、种类多样生命大爆发, 则是在第二次氧化事件之后不久的早寒武纪. 那么究竟是什么因素才使得在地球形成近 40 亿年后, 地球上才发生了第一次大规模的生物大爆发呢? 同时, 地质历史上曾经发生过 5 次大规模的生物大灭绝事件, 氧气在其中扮演了什么样的角色呢?

要回答上述问题, 则首先要深入了解地质历史上大气和海洋中氧含量的演化历史. 而铀及其同位素($^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$)则是目前解开地表环境氧含量变化之谜的最佳钥匙.

5.1 大氧化事件起始时间与地球早期地表氧化还原状态

如前文所述, 铀是变价元素, 属于对氧化还原敏感元素(Dunk *et al.*, 2002; Hazen *et al.*, 2009; Andersen *et al.*, 2015), 而地球早期地表氧逸度极低, 大气以还原性气体为主(Kump, 2008; Lyons *et al.*, 2014), 海洋中只有极少量的溶解铀元素. 随着大气氧气浓度的升高, 氧化型风化作用开始并逐渐加强, U^{4+} 被氧化成易溶的、活动性较强的 U^{6+} 络合物, 通过地下水、风成物以及地表径流等方式汇入海洋(Dunk *et al.*, 2002; Hazen *et al.*, 2009; Andersen *et al.*, 2015). 这些作用使得海洋的溶解铀增加, 海洋沉积物的自生铀也相应富集; 当海洋处于缺氧状态时, 海水中部分高价铀被还原转移至海相沉积物中, 这些作用使得海水中铀同位素 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 及铀含量发生了相应的变化. 因此, 海水的铀同位素的变化直接反映了地质历史时期古海洋的氧化还原状态, 铀及其同位素($^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$)因而经常被用来重建古环境和古海洋的氧化还原状态(Brenneka *et al.*, 2011a; Kendall *et al.*, 2013; Partin *et al.*, 2013a, 2013b; Goto *et al.*, 2014; Kendall *et al.*, 2015; Tissot and Dauphas, 2015; Wang *et al.*, 2015a, 2016, 2018; Lau *et al.*, 2017; Wei *et al.*, 2018; Gilleaudeau *et al.*, 2019; Lau *et al.*, 2020; Zhang *et al.*, 2020b).

基于此, Partin *et al.* (2013a) 分析了 2 700 件来自全球太古宙和元古宙古老克拉通的页岩样品的铀含量. 他们发现铀含量在 2.4 Ga 的时候有着明显的升高, 而在 2.1 Ga 之后出现明显下降, 表明地表

大气中氧气含量在 2.4 Ga 时候开始有一个明显的升高,而后在中元古代又表现出迅速下降,然后直到新元古代晚期第二次氧化事件,在元古代漫长的 10 亿年期间地表环境表现出较为还原的水平,这也与最近关于碳酸盐岩的 Ce/Ce* 研究结果一致 (Bellefroid *et al.*, 2018). 这项研究也对传统所认为地表氧气含量的单调递增演化模式提出了挑战. 除了页岩之外,Partin *et al.* (2013b) 同时从铁建造的铀含量的变化角度重新审视了太古宙和元古宙地表的氧化还原状态. 研究表明,在 2.47 Ga 左右由于地表氧化性风化作用的影响,铀循环表现出明显的增加,因而作者认为大氧化事件可能比之前认为的 2.2~2.1 Ga 时间更早的 2.47 Ga. 作者的研究结果同时佐证了页岩的记录,再次强调了大氧化事件是一个氧含量动态演化的过程.

此外,西澳大利亚 Hamersley 盆地的晚太古代 Mt. McRae 页岩 (沉积年龄为 2.5 Ga) 的铀同位素结果 ($\delta^{238}\text{U} = -0.2\text{‰} \sim -0.0\text{‰}$, 高于大陆地壳的铀同位素组成) 表明早在晚太古代 2.5 Ga 的时候海洋环境已经发生了铀同位素分馏,表明 Mt. McRae 页岩中存在部分自生铀 (Kendall *et al.*, 2013). 结合 Mt. McRae 页岩富集自生 Re 和 Mo 的证据 (Anbar

et al., 2001), Kendall *et al.* (2013) 认为早在大氧化事件开始前 50 Ma, 地表至少在局部地区已经开始出现氧化型风化. 此外,南非 Kaapvaal 和 Zimbabwe 克拉通的碳酸盐岩、铁建造及硅质碎屑岩 (3.4~2.2 Ga) 的铀同位素演化趋势也表明大氧化事件在 2.5 Ga 之前已经开始,在 2.32 Ga 结束 (Brüske *et al.*, 2020). 然而,来自南非的 Pongola 超群 (沉积年龄为 2.9 Ga) 的铬和钼同位素证据表明在 ~3.0 Ga 地表浅水环境已经呈现出氧化状态 (Planavsky *et al.*, 2014). 这些研究进一步将产氧时间提前到了 3.0 Ga. 而最近铀同位素的相关研究也支持了这种认识. 例如, Wang *et al.* (2018) 对太古宙到元古代的一系列沉积序列 (黑色页岩、铁建造、碳酸盐岩及古土壤) 铀同位素组成进行了统计分析,发现 $\delta^{238}\text{U}$ 变化程度在 3.0 Ga 的时候发生了明显的转变,而这种转变暗示地球早期形成的难溶性 U^{4+} 矿物在 3.0 Ga 左右开始发生了大规模的氧化型风化,从而将大规模的氧气产生时间提前到 3.0 Ga 之前 (图 9). 最近,来自南非的 Kaapvaal 克拉通海相和湖泊相的页岩 (沉积年龄为 3.07~2.90 Ga) 的自生铀同位素组成同样表明氧气在 3.0 Ga 已经开始产生 (Wang *et al.*, 2020), 支持了作者之前的结论 (Wang

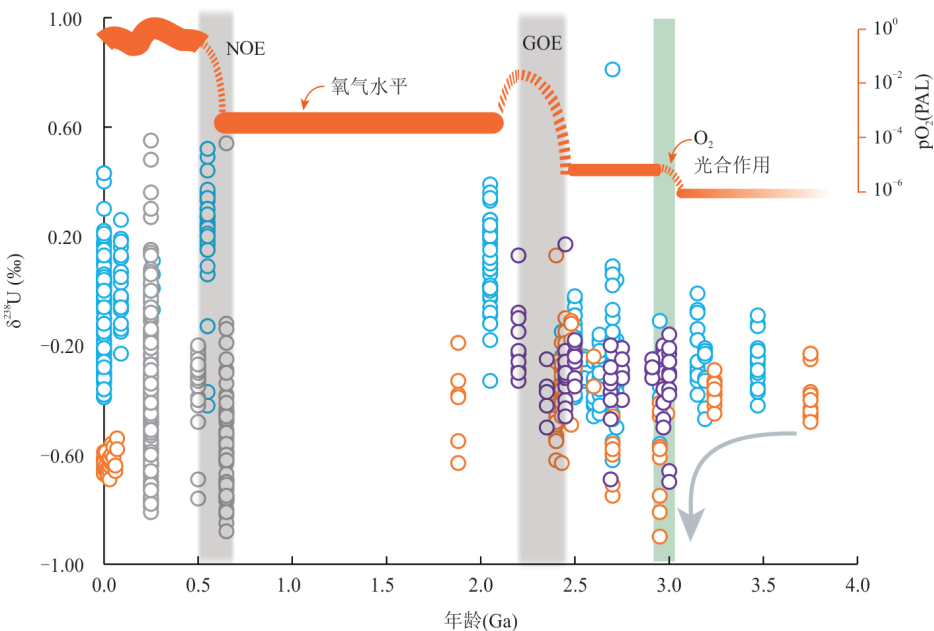


图 9 不同时代碳酸盐岩(灰色符号)、古土壤(紫色符号)、富铁沉积物(橙色符号)和页岩(蓝色符号)铀同位素组成

Fig.9 Variation of uranium isotope compositions for shales (blue circles), carbonate (gray circles), iron-rich (orange circles) and paleosol (purple circles) through time

数据来源: Weyer *et al.* (2008); Montoya-Pino *et al.* (2010); Brennecka *et al.* (2011a); Asael *et al.* (2013); Kendall *et al.* (2013, 2015); Andersen *et al.* (2014); Dahl *et al.* (2014); Goto *et al.* (2014); Holmden *et al.* (2015); Noordmann *et al.* (2015); Elrick *et al.* (2017); Hinojosa *et al.* (2016); Lau *et al.* (2016, 2017); Wang *et al.* (2016, 2018); Rolison *et al.* (2017)

et al., 2018). 综上可知, 尽管目前对地球早期地表的氧化还原状态还有争议, 但铀同位素无可争议地表现出了巨大的应用潜力。

5.2 铀同位素指示海洋缺氧事件和生物灭绝与复苏

海洋的氧化还原状态的交替变化则被认为是影响生命演化的最主要的因素之一 (Fike *et al.*, 2006; Canfield *et al.*, 2007; Brennecke *et al.*, 2011a; Edwards *et al.*, 2017; Wei *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2018a, 2018b, 2020a, 2020b, 2020c). 而地质历史时期古海水的氧化还原状态可以用铀同位素来表征: 海水的铀同位素 $\delta^{238}\text{U}$ 随着海洋厌氧程度的增加而降低 (图 10) (Weyer *et al.*, 2008; Montoya-Pino *et al.*, 2010; Brennecke *et al.*, 2011a; Andersen *et al.*, 2014; Goto *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2016; Lau *et al.*, 2020). 并且, 铀元素在海洋的居留时间较长, 可达 56 ka (Dunk *et al.*, 2002), 这也使得开放海水无论是铀含量还是铀同位素组成都极为均一 (Stirling *et al.*, 2007; Weyer *et al.*, 2008). 相较于其他氧化还原敏感元素 (比如钼), 铀元素及其同位素可以在全球尺度上示踪古海洋的氧化还原状态 (Lau *et al.*, 2020). 通常采用海洋沉积物如黑色页岩 (Stirling *et al.*, 2007; Weyer *et al.*, 2008; Montoya-Pino *et al.*, 2010)、碳酸盐 (Brennecke *et al.*, 2011a; Romaniello *et al.*, 2013; Lau *et al.*, 2016; Elrick *et al.*, 2017) 和铁锰结核 (壳) (Goto *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2016) 来估计古海水的铀同位素组成, 进而示踪地质历史时期古海洋的氧化还原状态和生命的协同演化。

利用铀同位素示踪古海洋的氧化还原状态及其与生物协同演化的研究很多, 这里仅以二叠三叠

之交的生物灭绝为例来阐述铀同位素的相关应用。二叠纪末的生物大灭绝被认为是地质历史上规模最大的一次灭绝事件, 在全球范围内超过 90% 的海洋生物种类遭到了灭顶之灾 (Stanley, 2007). 关于这次生物大灭绝存在很多推测与假说, 其中海洋缺氧被很多学者认为是造成生物灭绝的主要因素 (Wignall and Twitchett, 1996; Meyer *et al.*, 2008; Cao *et al.*, 2009; Elrick *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2018a; Penn *et al.*, 2019; Xiang *et al.*, 2020). 然而, 由于不同的学者采用的氧化还原指标不同, 有些指标可能仅仅反映了局部海洋地区的环境变化, 因此使得科学家们对海洋的缺氧事件的起始时间、缺氧程度和强度等方面尚存在不同的认识 (Wignall and Twitchett, 1996; Isozaki, 1997; Grice *et al.*, 2005; Algeo *et al.*, 2012).

为了探究海洋缺氧开始时间以及缺氧程度, Brennecke *et al.* (2011a) 对中国华南地区大文剖面沉积碳酸盐岩的铀同位素和铀含量的分析研究表明, 在灭绝界线 (extinction horizon, EH) 之前, 碳酸盐岩的铀同位素组成 ($\delta^{238}\text{U} = -0.37\text{‰}$) 非常接近现今海水的铀同位素组成 (-0.39‰ ; Tissot and Dauphas, 2015), 指示当时海洋中铀沉积循环跟现今类似, 而在灭绝界线之后发生了明显的负偏 ($\delta^{238}\text{U} = -0.65\text{‰}$). 质量平衡计算表明, 在二叠纪末的海洋厌氧沉积物在整个铀汇中比例超过 60%, 是现今海洋中厌氧沉积物比例的 6 倍, 表明二叠纪末海洋发生了大规模的缺氧事件 (图 10). Elrick *et al.* (2017) 对中国华南地区大峡口剖面的碳酸盐岩进行了铀同位素和铀含量的研究进一步发现, 在大灭绝开始

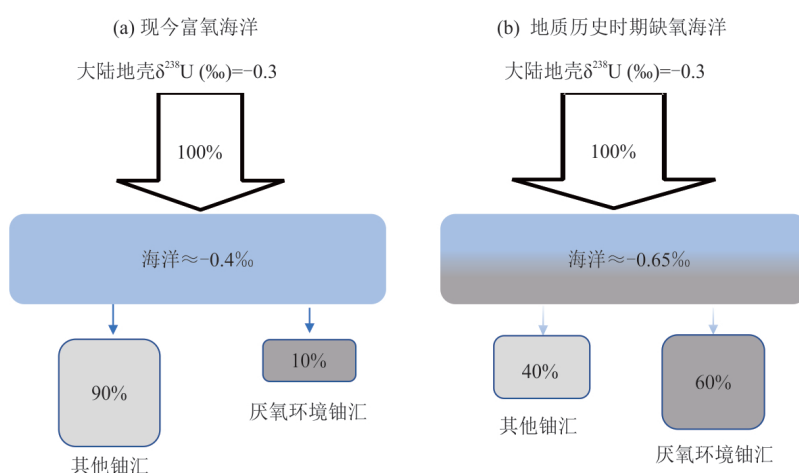


图 10 现今海洋富氧(a)和地质历史时期缺氧(b)状态下海水的铀同位素质量平衡(修改自 Brennecke *et al.*, 2011a)

Fig.10 Schematic illustration of the isotopic U mass balance of the modern oxygenated ocean (a) and anoxic ocean in ancient times (b) (modified from Brennecke *et al.*, 2011a)

之前两百万年内(2 Ma)海洋才表现出明显的氧化事件,说明生物大灭绝之前并不存在持续的、长期的海洋缺氧状态.此外,Lau *et al.* (2016)对来自中国和土耳其的 3 个不同地层剖面的早三叠世海相碳酸盐沉积物进行了铀含量和铀同位素研究,结果表明这些剖面均在大灭绝界线呈现出明显的铀同位素负偏,且经过约 5 Ma 的时间才恢复到灭绝之前的水平,指示在大灭绝后的几个百万年内海洋仍处在缺氧状态,说明全球范围内的三叠纪的生物多样性和生态复苏的延迟是海水呈现出持续的缺氧状态所致(Lau *et al.*, 2016).

值得注意的是,上述研究利用海相沉积碳酸盐岩来估计古海水铀同位素的前提假设为碳酸盐与海水之间的铀同位素分馏极小、可以忽略或者是一个相对恒定的量(Montoya-Pino *et al.*, 2010).然而,研究表明经历过成岩过程的碳酸盐岩的铀同位素比现今海水铀同位素偏重 0.2‰~0.4‰,因而利用碳酸盐岩示踪古海水铀同位素的时候,需要考虑成岩过程带来的影响(Romaniello *et al.*, 2013; Hood *et al.*, 2016; Chen *et al.*, 2018b).为此,Zhang *et al.* (2018a)选择来自日本南部的嘉村碳酸盐岩剖面开展铀同位素分析.该碳酸盐岩剖面属于 Panthalassic 大洋中部浅海沉积环境.相比中国华南地区的古特提斯洋二叠三叠剖面位于稳定的克拉通沉积环境,嘉村剖面在晚侏罗世到早白垩世经历了绿片岩相的变质作用,因而可以用来检验成岩过程对碳酸盐铀同位素的影响.结果表明,尽管嘉村剖面 and 特提斯洋地层剖面经历了不同的成岩过程和沉积环境,两类剖面的碳酸盐岩铀同位素演化线基本一致,证明了二叠纪和三叠纪之交的生物大灭绝是全球规模的.同时,他们的研究再次证明了铀同位素是示踪全球尺度上海洋的氧化还原状态的有力工具.

5.3 铀成矿过程中的铀同位素分馏

如前所述,铀是极其重要的战略资源,关乎一个国家国防军事的核工业和国计民生的核燃料和发电等,因此,开展铀矿的研究对提高我国的核工业和核电发展的资源保障能力具有非常重要的意义.

通常认为,铀矿根据其成矿环境的温度和氧化还原状态,铀矿可以分成 3 大类:(1)低温铀矿;(2)高温铀矿;(3)非氧化还原铀矿(Brennecke *et al.*, 2010).低温铀矿主要为砂岩型铀矿,这类铀矿主要形成于近地表的低温环境,含 U^{6+} 络合物的氧化性

流体在低价铁硫化物和有机质等还原性介质作用下被还原为不溶性的 U^{4+} 而沉积成矿.高温铀矿主要包括岩浆型铀矿床和热液型铀矿床,岩浆型铀矿床主要形成于岩浆的结晶分异过程,铀为高度不相容元素因而主要富集在高度演化的花岗质熔体中,当铀富集到一定程度后,结晶出富铀矿物而成矿(Cuney, 2010).热液型铀矿在高温富铀热液流体中结晶出富铀矿物,其形成过程受控于 U^{6+} 还原为 U^{4+} .前两类铀矿床虽然成矿温度不同,但其过程都与铀的氧化还原状态变化关系密切,因此被统称为与氧化还原作用有关的铀矿.非氧化还原铀矿主要表现为石英砾岩型铀矿床,这类矿床与前两类矿床不同,其成矿过程是在大氧化事件之前形成,因而与氧化还原并无因果关系(Brennecke *et al.*, 2010).

Bopp *et al.* (2009)对北美洲低温砂岩型铀矿和高温岩浆热液型铀矿的铀同位素研究表明,两种不同类型的铀矿表现出显著的铀同位素差异,其中岩浆热液铀矿的 $\delta^{238}U$ 范围在 $-0.7‰ \sim -0.3‰$,而砂岩型低温铀矿则表现出重的同位素特征($\delta^{238}U \approx 0.4‰$) (图 11) (Bopp *et al.*, 2009).作者认为在近地表环境铀矿形成过程中 U^{6+} 在还原为 U^{4+} 的过程中产生了铀同位素分馏,而这种同位素组成特征可以用来指示砂岩型铀矿的形成过程.随后,Brennecke *et al.* (2010)在 Bopp *et al.* (2009)的基础上对世界范围内 40 个铀精矿样品的铀同位素研究进一步证实造成 $^{238}U/^{235}U$ 分馏的最主要因素并非流体蚀变,而是成矿环境的氧化还原状态的变化.来自澳大利亚的砂岩型铀矿床附近同一含水层的地下水和成矿沉积物的铀同位素组成也表明,成矿沉积物具有比未经成矿反应的地下水更重的铀同位素,反映了成矿过程中 ^{238}U 优先从流体相被还原沉淀过程中所产生的同位素分馏(Murphy *et al.*, 2014).

然而最近一部分研究却观察到了不同的现象.Uvarova *et al.* (2014)研究了一系列不同品位的铀矿(包括高温和低温铀矿)中含铀矿物的铀同位素组成.与 Bopp *et al.* (2009)和 Brennecke *et al.* (2010)得到的结论不同,Uvarova *et al.* (2014)发现高品位铀矿和低品位铀矿具有明显不同的铀同位素 $\delta^{238}U$ 组成.同时,作者观察到低温和高温铀矿床在高品位和低品位铀矿中均有分布,因而暗示在氧化还原过程中温度并不是唯一控制含铀矿物的铀同位素分馏的因素.Uvarova *et al.* (2014)还认为 $\delta^{238}U$ 的值还受控于原岩的 $^{238}U/^{235}U$ 组成.随后,高温热液铀

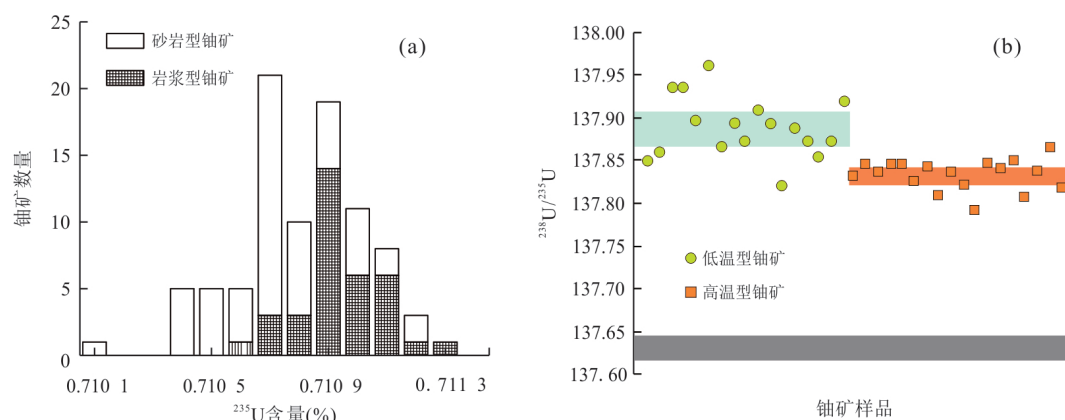


图 11 两种不同类型的铀矿:低温砂岩型铀矿和高温岩浆型铀矿的 ^{235}U 含量(a)(Cowan and Adler, 1976; Bopp *et al.*, 2009)和铀同位素 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 组成(b)(修改自 Bopp *et al.*, 2009; Brennecka *et al.*, 2010).这些数据表明,高温型铀矿较为富集 ^{235}U ,而低温型铀矿 ^{238}U 含量相对较高

Fig.11 Histogram of ^{235}U contents for sandstone U ores and magmatic U ores (a) studied by Cowan and Adler (1976) and Bopp *et al.* (2009); uranium isotope compositions for low-temperature and high-temperature deposits (b) (modified from Bopp *et al.*, 2009; Brennecka *et al.*, 2010). Colored bars are the 2 standard error confidence intervals for each style of U ores

矿样品的铀同位素组成也表明这些高温的铀矿 (Chernyshev *et al.*, 2014) 和低温铀矿的铀同位素组成 (Murphy *et al.*, 2014) 并无明显差异 (Chernyshev *et al.*, 2014). 该结果进一步支持了 Uvarova *et al.* (2014) 的观点. 这些研究均认为除了温度外, 应该还与其他因素主要控制了同位素的变化.

6 存在问题及未来前景展望

本文主要总结了铀同位素 ($^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$) 最近十年的研究概况. 尽管目前铀同位素在地表低温地球科学中的应用如火如荼, 未来铀同位素的研究前景或亟须解决的问题有以下几点.

(1) 涉及铀的氧化还原的微观过程 (如价电子的得失与转移路径) 对铀同位素分馏究竟有何影响? 核体积效应和质量依赖分馏所扮演的角色如何? 深入了解铀同位素的分馏机理是地球科学应用的大前提.

(2) 铀同位素在示踪铀矿物质来源和成矿机制方面的研究极少. 铀矿的成矿过程往往伴随着氧化还原反应, 因而铀同位素在铀矿应用方面有着很大的潜力. 然而到目前为止, 绝大部分的有关铀矿床的铀同位素研究主要集中在理解产生铀同位素分馏的基本机理, 而有关铀矿的成因机制的应用研究则极少. 铀同位素究竟能否为示踪铀成矿物质来源与成矿过程, 目前尚不清楚, 需要做深入的研究.

(3) 铀同位素在高温地球科学的应用较少. 和

地表过程类似, 地球深部过程 (如地幔的部分熔融, 碳、硫等物质循环过程以及壳幔交换过程) 同样伴随着氧化还原过程 (He *et al.*, 2020). 了解这些氧化还原过程对于理解深部过程有着至关重要的作用. 此外, 铀与其他氧化还原敏感元素 (如钼和铁) 不同, 尽管铀同位素的质量相关的同位素分馏可以忽略不计; 由于核体积效应, 高温下铀同位素的分馏相较于质量分馏则更为明显 (Bigeleisen, 1996b), 因而, 铀同位素有可能为我们理解地球深部过程提供了一个新的视角和手段.

References

- Abe, M., Suzuki, T., Fujii, Y., et al., 2008. An Ab Initio Molecular Orbital Study of the Nuclear Volume Effects in Uranium Isotope Fractionations. *The Journal of Chemical Physics*, 129: 164309. <https://doi.org/10.1063/1.2992616>
- Algeo, T., Henderson, C. M., Ellwood, B., et al., 2012. Evidence for a Diachronous Late Permian Marine Crisis from the Canadian Arctic Region. *Geological Society of America Bulletin*, 124(9–10): 1424–1448. <https://doi.org/10.1130/b30505.1>
- Anbar, A.D., Knab, K.A., Barling, J., 2001. Precise Determination of Mass-Dependent Variations in the Isotopic Composition of Molybdenum Using MC-ICPMS. *Analytical Chemistry*, 73(7): 1425–1431. <https://doi.org/10.1021/ac000829w>

- Andersen, M. B., Elliott, T., Freymuth, H., et al., 2015. The Terrestrial Uranium Isotope Cycle. *Nature*, 517: 356—359. <https://doi.org/10.1038/nature14062>
- Andersen, M. B., Romaniello, S., Vance, D., et al., 2014. A Modern Framework for the Interpretation of $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ in Studies of Ancient Ocean Redox. *Earth and Planetary Science Letters*, 400: 184—194. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.05.051>
- Andersen, M. B., Stirling, C. H., Weyer, S., 2017. Uranium Isotope Fractionation. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 82(1): 799—850. <https://doi.org/10.2138/rmg.2017.82.19>
- Andersen, M. B., Vance, D., Morford, J. L., et al., 2016. Closing in on the Marine $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ Budget. *Chemical Geology*, 420: 11—22. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.10.041>
- Anderson, R. F., Fleisher, M. Q., LeHuray, A. P., 1989. Concentration, Oxidation State, and Particulate Flux of Uranium in the Black Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(9): 2215—2224. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(89\)90345-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90345-1)
- Arael, D., Tissot, F. L. H., Reinhard, C. T., et al., 2013. Coupled Molybdenum, Iron and Uranium Stable Isotopes as Oceanic Paleoredox Proxies during the Paleoproterozoic Shunga Event. *Chemical Geology*, 362: 193—210. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.08.003>
- Bach, W., Peucker-Ehrenbrink, B., Hart, S. R., et al., 2003. Geochemistry of Hydrothermally Altered Oceanic Crust: DSDP/ODP Hole 504B—Implications for Seawater—Crust Exchange Budgets and Sr- and Pb-Isotopic Evolution of the Mantle. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 4(3): 8904. <https://doi.org/10.1029/2002gc000419>
- Barnes, C. E., Cochran, J. K., 1990. Uranium Removal in Oceanic Sediments and the Oceanic U Balance. *Earth and Planetary Science Letters*, 97(1—2): 94—101. [https://doi.org/10.1016/0012-821x\(90\)90101-3](https://doi.org/10.1016/0012-821x(90)90101-3)
- Basu, A., Sanford, R. A., Johnson, T. M., et al., 2014. Uranium Isotopic Fractionation Factors during U(VI) Reduction by Bacterial Isolates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 136: 100—113. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.02.041>
- Basu, A., Wanner, C., Johnson, T. M., et al., 2020. Microbial U Isotope Fractionation Depends on the U(VI) Reduction Rate. *Environmental Science & Technology*, 54(4): 2295—2303. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b05935>
- Bekker, A., Holland, H. D., 2012. Oxygen Overshoot and Recovery during the Early Paleoproterozoic. *Earth and Planetary Science Letters*, 317—318: 295—304. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.12.012>
- Bell, E. A., Harrison, T. M., McCulloch, M. T., et al., 2011. Early Archean Crustal Evolution of the Jack Hills Zircon Source Terrane Inferred from Lu-Hf, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, and $\delta^{18}\text{O}$ Systematics of Jack Hills Zircons. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(17): 4816—4829. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.06.007>
- Bellefroid, E. J., Hood, A. V. S., Hoffman, P. F., et al., 2018. Constraints on Paleoproterozoic Atmospheric Oxygen Levels. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 115(32): 8104—8109. <https://doi.org/10.1073/pnas.1806216115>
- Bigeleisen, J., 1996a. Nuclear Size and Shape Effects in Chemical Reactions. Isotope Chemistry of the Heavy Elements. *Journal of the American Chemical Society*, 118(15): 3676—3680. <https://doi.org/10.1021/ja954076k>
- Bigeleisen, J., 1996b. Temperature Dependence of the Isotope Chemistry of the Heavy Elements. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 93(18): 9393—9396. <https://doi.org/10.1073/pnas.93.18.9393>
- Blichert-Toft, J., Albarède, F., 2008. Hafnium Isotopes in Jack Hills Zircons and the Formation of the Hadean Crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 265(3—4): 686—702. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.10.054>
- Bopp, C. J., Lundstrom, C. C., Johnson, T. M., et al., 2009. Variations in $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ in Uranium Ore Deposits: Isotopic Signatures of the U Reduction Process? *Geology*, 37(7): 611—614. <https://doi.org/10.1130/g25550a.1>
- Brennecka, G. A., Borg, L. E., Hutcheon, I. D., et al., 2010. Natural Variations in Uranium Isotope Ratios of Uranium Ore Concentrates: Understanding the $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ Fractionation Mechanism. *Earth and Planetary Science Letters*, 291(1—4): 228—233. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.01.023>
- Brennecka, G. A., Herrmann, A. D., Algeo, T. J., et al., 2011a. Rapid Expansion of Oceanic Anoxia Immediately before the End-Permian Mass Extinction. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 108(43): 17631—17634. <https://doi.org/10.1073/pnas.1106039108>
- Brennecka, G. A., Wasylenski, L. E., Bargar, J. R., et al., 2011b. Uranium Isotope Fractionation during Adsorption to Mn-Oxyhydroxides. *Environmental Science & Technology*, 45(4): 1370—1375. <https://doi.org/10.1021/es103061v>

- Brown, S.T., Basu, A., Ding, X., et al., 2018. Uranium Isotope Fractionation by Abiotic Reductive Precipitation. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115(35): 8688—8693. <https://doi.org/10.1073/pnas.1805234115>
- Brüske, A., Martin, A.N., Rammensee, P., et al., 2020. The Onset of Oxidative Weathering Traced by Uranium Isotopes. *Precambrian Research*, 338: 105583. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2019.105583>
- Burnham, A.D., Berry, A.J., 2017. Formation of Hadean Granites by Melting of Igneous Crust. *Nature Geoscience*, 10(6): 457—461. <https://doi.org/10.1038/ngeo2942>
- Canfield, D.E., Poulton, S.W., Narbonne, G.M., 2007. Late-Neoproterozoic Deep-Ocean Oxygenation and the Rise of Animal Life. *Science*, 315(5808): 92—95. <https://doi.org/10.1126/science.1135013>
- Cao, C.Q., Love, G.D., Hays, L.E., et al., 2009. Biogeochemical Evidence for Euxinic Oceans and Ecological Disturbance Presaging the End-Permian Mass Extinction Event. *Earth and Planetary Science Letters*, 281(3—4): 188—201. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.02.012>
- Chase, C.G., 1981. Oceanic Island Pb: Two-Stage Histories and Mantle Evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, 52(2): 277—284. [https://doi.org/10.1016/0012-821x\(81\)90182-5](https://doi.org/10.1016/0012-821x(81)90182-5)
- Chen, J.H., Wasserburg, G.J., 1980. A Search for Isotopic Anomalies in Uranium. *Geophysical Research Letters*, 7(4): 275—278. <https://doi.org/10.1029/gl007i004p00275>
- Chen, X.M., Romaniello, S.J., Anbar, A.D., 2017. Uranium Isotope Fractionation Induced by Aqueous Speciation: Implications for U Isotopes in Marine CaCO_3 as a Paleoredox Proxy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 215: 162—172. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.08.006>
- Chen, X.M., Romaniello, S.J., Herrmann, A.D., et al., 2016. Uranium Isotope Fractionation during Coprecipitation with Aragonite and Calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 188: 189—207. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.05.022>
- Chen, X.M., Romaniello, S.J., Herrmann, A.D., et al., 2018a. Biological Effects on Uranium Isotope Fractionation ($^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$) in Primary Biogenic Carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 240: 1—10. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.08.028>
- Chen, X.M., Romaniello, S.J., Herrmann, A.D., et al., 2018b. Diagenetic Effects on Uranium Isotope Fractionation in Carbonate Sediments from the Bahamas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 237: 294—311. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.06.026>
- Chen, X.M., Zheng, W., Anbar, A.D., 2020. Uranium Isotope Fractionation ($^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$) during U(VI) Uptake by Freshwater Plankton. *Environmental Science & Technology*, 54(5): 2744—2752. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b06421>
- Chernyshev, I.V., Dubinina, E.O., Golubev, V.N., 2014. Fractionation Factor of ^{238}U and ^{235}U Isotopes in the Process of Hydrothermal Pitchblende Formation: A Numerical Estimate. *Geology of Ore Deposits*, 56(5): 315—321. <https://doi.org/10.1134/s1075701514050031>
- Condon, D.J., McLean, N., Noble, S.R., et al., 2010. Isotopic Composition ($^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$) of Some Commonly Used Uranium Reference Materials. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(24): 7127—7143. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.09.019>
- Cowan, G.A., Adler, H.H., 1976. The Variability of the Natural Abundance of ^{235}U . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40(12): 1487—1490. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(76\)90087-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(76)90087-9)
- Cuney, M., 2010. Evolution of Uranium Fractionation Processes through Time: Driving the Secular Variation of Uranium Deposit Types. *Economic Geology*, 105(3): 553—569. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.105.3.553>
- Dahl, T.W., Boyle, R.A., Canfield, D.E., et al., 2014. Uranium Isotopes Distinguish Two Geochemically Distinct Stages during the Later Cambrian SPICE Event. *Earth and Planetary Science Letters*, 401: 313—326. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.05.043>
- Dang, D.H., Novotnik, B., Wang, W., et al., 2016. Uranium Isotope Fractionation during Adsorption, (Co) Precipitation, and Biotic Reduction. *Environmental Science & Technology*, 50(23): 12695—12704. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01459>
- Djogić, R., Sipos, L., Branica, M., 1986. Characterization of Uranium (VI) in Seawater. *Limnology and Oceanography*, 31(5): 1122—1131. <https://doi.org/10.4319/lo.1986.31.5.1122>
- Dunk, R.M., Mills, R.A., Jenkins, W.J., 2002. A Reevaluation of the Oceanic Uranium Budget for the Holocene. *Chemical Geology*, 190(1—4): 45—67. [https://doi.org/10.1016/s0009-2541\(02\)00110-9](https://doi.org/10.1016/s0009-2541(02)00110-9)
- Edwards, C.T., Saltzman, M.R., Royer, D.L., et al., 2017. Oxygenation as a Driver of the Great Ordovician Biodiversification Event. *Nature Geoscience*, 10(12): 925—929. <https://doi.org/10.1038/s41561-017-0006-3>

- Ellis, A.S., Johnson, T.M., Bullen, T.D., 2002. Chromium Isotopes and the Fate of Hexavalent Chromium in the Environment. *Science*, 295(5562): 2060–2062. <https://doi.org/10.1126/science.1068368>
- Ellis, A.S., Johnson, T.M., Herbel, M.J., et al., 2003. Stable Isotope Fractionation of Selenium by Natural Microbial Consortia. *Chemical Geology*, 195(1–4): 119–129. [https://doi.org/10.1016/s0009-2541\(02\)00391-1](https://doi.org/10.1016/s0009-2541(02)00391-1)
- Elrick, M., Polyak, V., Algeo, T.J., et al., 2017. Global-Ocean Redox Variation during the Middle-Late Permian through Early Triassic Based on Uranium Isotope and Th/U Trends of Marine Carbonates. *Geology*, 45(2): 163–166. <https://doi.org/10.1130/g38585.1>
- Feng, Q.Q., Qiu, N.S., Chang, J., et al., 2018. Tectonothermal Evolution of Fangshan Pluton: Constraints from (U-Th)/He Ages. *Earth Science*, 43(6): 1972–1982 (in Chinese with English abstract).
- Fike, D.A., Grotzinger, J.P., Pratt, L.M., et al., 2006. Oxidation of the Ediacaran Ocean. *Nature*, 444: 744–747. <https://doi.org/10.1038/nature05345>
- Freyruth, H., Andersen, M.B., Elliott, T., 2019. Uranium Isotope Fractionation during Slab Dehydration beneath the Izu Arc. *Earth and Planetary Science Letters*, 522: 244–254. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.07.006>
- Gilleaudeau, G.J., Romaniello, S.J., Luo, G.M., et al., 2019. Uranium Isotope Evidence for Limited Euxinia in Mid-Proterozoic Oceans. *Earth and Planetary Science Letters*, 521: 150–157. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.06.012>
- Goldmann, A., Brennecke, G., Noordmann, J., et al., 2015. The Uranium Isotopic Composition of the Earth and the Solar System. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 148: 145–158. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.09.008>
- Goto, K.T., Anbar, A.D., Gordon, G.W., et al., 2014. Uranium Isotope Systematics of Ferromanganese Crusts in the Pacific Ocean: Implications for the Marine $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ Isotope System. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 146: 43–58. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.10.003>
- Grice, K., Cao, C.Q., Love, G.D., et al., 2005. Photic Zone Euxinia during the Permian-Triassic Superanoxic Event. *Science*, 307(5710): 706–709. <https://doi.org/10.1126/science.1104323>
- Guo, J.L., Gao, S., Wu, Y.B., et al., 2014. 3.45 Ga Granitic Gneisses from the Yangtze Craton, South China: Implications for Early Archean Crustal Growth. *Precambrian Research*, 242: 82–95. <https://doi.org/10.1016/j.precambres.2013.12.018>
- Hazen, R.M., Ewing, R.C., Sverjensky, D.A., 2009. Evolution of Uranium and Thorium Minerals. *American Mineralogist*, 94(10): 1293–1311. <https://doi.org/10.2138/am.2009.3208>
- He, D.T., Liu, Y.S., Moynier, F., et al., 2020. Platinum Group Element Mobilization in the Mantle Enhanced by Recycled Sedimentary Carbonate. *Earth and Planetary Science Letters*, 541: 116262. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2020.116262>
- Hinojosa, J.L., Stirling, C.H., Reid, M.R., et al., 2016. Trace Metal Cycling and $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ in New Zealand's Fjords: Implications for Reconstructing Global Paleoredox Conditions in Organic-Rich Sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 179: 89–109. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.02.006>
- Holmden, C., Amini, M., Francois, R., 2015. Uranium Isotope Fractionation in Saanich Inlet: A Modern Analog Study of a Paleoredox Tracer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 153: 202–215. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.11.012>
- Hood, A.V.S., Planavsky, N.J., Wallace, M.W., et al., 2016. Integrated Geochemical - Petrographic Insights from Component-Selective $\delta^{238}\text{U}$ of Cryogenian Marine Carbonates. *Geology*, 44(11): 935–938. <https://doi.org/10.1130/g38533.1>
- Horwitz, E.P., Dietz, M.L., Chiarizia, R., et al., 1992. Separation and Preconcentration of Uranium from Acidic Media by Extraction Chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 266(1): 25–37. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(92\)85276-c](https://doi.org/10.1016/0003-2670(92)85276-c)
- Isozaki, Y., 1997. Permo-Triassic Boundary Superanoxia and Stratified Superocean: Records from Lost Deep Sea. *Science*, 276(5310): 235–238. <https://doi.org/10.1126/science.276.5310.235>
- Jaffey, A.H., Flynn, K.F., Glendenin, L.E., et al., 1971. Precision Measurement of Half-Lives and Specific Activities of ^{235}U and ^{238}U . *Physical Review C*, 4(5): 1889–1906. <https://doi.org/10.1103/physrevc.4.1889>
- Jemison, N.E., Johnson, T.M., Shiel, A.E., et al., 2016. Uranium Isotopic Fractionation Induced by U(VI) Adsorption Onto Common Aquifer Minerals. *Environmental Science & Technology*, 50(22): 12232–12240. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03488>
- Johnson, T.M., Bullen, T.D., 2003. Selenium Isotope Fractionation during Reduction by Fe(II)-Fe(III) Hydroxide-

- Sulfate (Green Rust). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(3): 413–419. [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(02\)01137-7](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(02)01137-7)
- Kelley, K. A., Plank, T., Farr, L., et al., 2005. Subduction Cycling of U, Th, and Pb. *Earth and Planetary Science Letters*, 234(3–4): 369–383. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.03.005>
- Kendall, B., Brennecke, G. A., Weyer, S., et al., 2013. Uranium Isotope Fractionation Suggests Oxidative Uranium Mobilization at 2.50 Ga. *Chemical Geology*, 362: 105–114. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.08.010>
- Kendall, B., Komiya, T., Lyons, T. W., et al., 2015. Uranium and Molybdenum Isotope Evidence for an Episode of Widespread Ocean Oxygenation during the Late Ediacaran Period. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 156: 173–193. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.02.025>
- Krause, A. J., Mills, B. J. W., Zhang, S., et al., 2018. Stepwise Oxygenation of the Paleozoic Atmosphere. *Nature Communications*, 9: 4081. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-06383-y>
- Kump, L. R., 2008. The Rise of Atmospheric Oxygen. *Nature*, 451: 277–278. <https://doi.org/10.1038/nature06587>
- Kump, L. R., Kasting, J. F., Barley, M. E., 2001. Rise of Atmospheric Oxygen and the “Upside-Down” Archean Mantle. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2(1): 1025. <https://doi.org/10.1029/2000gc000114>
- Kyser, K., 2014. Uranium Ore Deposits. In: Holland, H. D., Turekian, K. K., eds., *Treatise on Geochemistry* (Second Edition). Elsevier, Oxford, 489–513. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-095975-7.01122-0>
- Lau, K. V., Lyons, T. W., Maher, K., 2020. Uranium Reduction and Isotopic Fractionation in Reducing Sediments: Insights from Reactive Transport Modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 287: 65–92. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.01.021>
- Lau, K. V., MacDonald, F. A., Maher, K., et al., 2017. Uranium Isotope Evidence for Temporary Ocean Oxygenation in the Aftermath of the Sturtian Snowball Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 458: 282–292. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.10.043>
- Lau, K. V., Maher, K., Altiner, D., et al., 2016. Marine Anoxia and Delayed Earth System Recovery after the End-Permian Extinction. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(9): 2360–2365. <https://doi.org/10.1073/pnas.1515080113>
- Li, C., Francois, R., Yang, S. Y., et al., 2016. Constraining the Transport Time of Lithogenic Sediments to the Okinawa Trough (East China Sea). *Chemical Geology*, 445: 199–207. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.04.010>
- Li, G. J., Li, L. F., Li, L., et al., 2019. Controlling Mechanism of Riverine Uranium Isotope and Its Implication for Weathering Limitation Theory. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 38(1): 11–17, 203 (in Chinese with English abstract).
- Li, L., Chen, J., Chen, Y., et al., 2018. Uranium Isotopic Constraints on the Provenance of Dust on the Chinese Loess Plateau. *Geology*, 46(9): 747–750. <https://doi.org/10.1130/g45130.1>
- Li, L., Liu, X. J., Li, T., et al., 2017. Uranium Commminution Age Tested by the Eolian Deposits on the Chinese Loess Plateau. *Earth and Planetary Science Letters*, 467: 64–71. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.03.014>
- Luo, X. Z., Rehkämper, M., Lee, D. C., et al., 1997. High Precision $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ and $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ Measurements Using Energy Filtered ICP Magnetic Sector Multiple Collector Mass Spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 171(1–3): 105–117. [https://doi.org/10.1016/s0168-1176\(97\)00136-5](https://doi.org/10.1016/s0168-1176(97)00136-5)
- Lyons, T. W., Reinhard, C. T., Planavsky, N. J., 2014. The Rise of Oxygen in Earth’s Early Ocean and Atmosphere. *Nature*, 506: 307–315. <https://doi.org/10.1038/nature13068>
- McDonough, W. F., 2014. Compositional Model for the Earth’s Core. In: Holland, H. D., Turekian, K. K., eds., *Treatise on Geochemistry* (Second Edition). Elsevier, Oxford, 559–577. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-095975-7.00215-1>
- Meyer, K. M., Kump, L. R., Ridgwell, A., 2008. Biogeochemical Controls on Photic-Zone Euxinia during the End-Permian Mass Extinction. *Geology*, 36(9): 747–750. <https://doi.org/10.1130/g24618a.1>
- Montoya-Pino, C., Weyer, S., Anbar, A. D., et al., 2010. Global Enhancement of Ocean Anoxia during Oceanic Anoxic Event 2: A Quantitative Approach Using U Isotopes. *Geology*, 38(4): 315–318. <https://doi.org/10.1130/g30652.1>
- Morford, J. L., Emerson, S., 1999. The Geochemistry of Redox Sensitive Trace Metals in Sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(11–12): 1735–1750. [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(99\)00126-x](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(99)00126-x)
- Murphy, M. J., Stirling, C. H., Kaltenbach, A., et al., 2014.

- Fractionation of $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ by Reduction during Low Temperature Uranium Mineralisation Processes. *Earth and Planetary Science Letters*, 388: 306–317. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.11.034>
- Noordmann, J., Weyer, S., Georg, R.B., et al., 2016. $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ Isotope Ratios of Crustal Material, Rivers and Products of Hydrothermal Alteration: New Insights on the Oceanic U Isotope Mass Balance. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 52(1–2): 141–163. <https://doi.org/10.1080/10256016.2015.1047449>
- Noordmann, J., Weyer, S., Montoya-Pino, C., et al., 2015. Uranium and Molybdenum Isotope Systematics in Modern Euxinic Basins: Case Studies from the Central Baltic Sea and the Kyllaren Fjord (Norway). *Chemical Geology*, 396: 182–195. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.12.012>
- Noordmann, J., Weyer, S., Sharma, M., et al., 2012. Fractionation of $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ during Weathering and Hydrothermal Alteration. *Mineral Magazine*, 75: 1548
- Nier, A.O., 1939. The Isotopic Constitution of Uranium and the Half-Lives of the Uranium Isotopes. I. *Physical Review*, 55(2): 150–153. <https://doi.org/10.1103/physrev.55.150>
- Partin, C.A., Bekker, A., Planavsky, N.J., et al., 2013a. Large-Scale Fluctuations in Precambrian Atmospheric and Oceanic Oxygen Levels from the Record of U in Shales. *Earth and Planetary Science Letters*, 369–370: 284–293. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.03.031>
- Partin, C.A., Lalonde, S.V., Planavsky, N.J., et al., 2013b. Uranium in Iron Formations and the Rise of Atmospheric Oxygen. *Chemical Geology*, 362: 82–90. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.09.005>
- Penn, J.L., Deutsch, C., Payne, J.L., et al., 2019. Temperature-Dependent Hypoxia Explains Biogeography and Severity of End-Permian Marine Mass Extinction. *Yearbook of Paediatric Endocrinology*. <https://doi.org/10.1530/ey.16.14.8>
- Planavsky, N.J., Reinhard, C.T., Wang, X.L., et al., 2014. Low Mid-Proterozoic Atmospheric Oxygen Levels and the Delayed Rise of Animals. *Science*, 346(6209): 635–638. <https://doi.org/10.1126/science.1258410>
- Rademacher, L.K., Lundstrom, C.C., Johnson, T.M., et al., 2006. Experimentally Determined Uranium Isotope Fractionation during Reduction of Hexavalent U by Bacteria and Zero Valent Iron. *Environmental Science & Technology*, 40(22): 6943–6948. <https://doi.org/10.1021/es0604360>
- Richter, S., Alonso-Munoz, A., Eykens, R., et al., 2008. The Isotopic Composition of Natural Uranium Samples: Measurements Using the New $n(^{233}\text{U})/n(^{236}\text{U})$ Double Spike IRMM-3636. *International Journal of Mass Spectrometry*, 269(1–2): 145–148. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2007.09.012>
- Rolison, J.M., Stirling, C.H., Middag, R., et al., 2017. Uranium Stable Isotope Fractionation in the Black Sea: Modern Calibration of the $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ Paleo-Redox Proxy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 203: 69–88. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.12.014>
- Romaniello, S., Brennecka, G., Anbar, A., et al., 2009. Natural Isotopic Fractionation of $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ in the Water Column of the Black Sea. AGU Fall Meeting Abstracts, San Francisco.
- Romaniello, S.J., Herrmann, A.D., Anbar, A.D., 2013. Uranium Concentrations and $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ Isotope Ratios in Modern Carbonates from the Bahamas: Assessing a Novel Paleoredox Proxy. *Chemical Geology*, 362: 305–316. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.10.002>
- Rudnick, R.L., Gao, S., 2003. Composition of the Continental Crust. In: Heinrich, D.H., Karl, K.T., eds., Treatise on Geochemistry. Pergamon, Oxford. <https://doi.org/10.1016/b0-08-043751-6/03016-4>
- Schauble, E.A., 2007. Role of Nuclear Volume in Driving Equilibrium Stable Isotope Fractionation of Mercury, Thallium, and Other Very Heavy Elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(9): 2170–2189. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.02.004>
- Stanley, S.M., 2007. An Analysis of the History of Marine Animal Diversity. *Paleobiology*, 33(6): 1–55. <https://doi.org/10.1666/06020.1>
- Staudigel, H., Davies, G.R., Hart, S.R., et al., 1995. Large Scale Isotopic Sr, Nd and O Isotopic Anatomy of Altered Oceanic Crust: DSDP/ODP Sites 417/418. *Earth and Planetary Science Letters*, 130(1–4): 169–185. [https://doi.org/10.1016/0012-821x\(94\)00263-x](https://doi.org/10.1016/0012-821x(94)00263-x)
- Steiger, R.H., Jäger, E., 1977. Subcommission on Geochronology: Convention on the Use of Decay Constants in Geo- and Cosmochronology. *Earth and Planetary Science Letters*, 36(3): 359–362. [https://doi.org/10.1016/0012-821x\(77\)90060-7](https://doi.org/10.1016/0012-821x(77)90060-7)
- Stirling, C.H., Andersen, M.B., Potter, E.K., et al., 2007. Low-Temperature Isotopic Fractionation of Uranium. *Earth and Planetary Science Letters*, 264(1–2): 208–

225. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.09.019>
- Stirling, C.H., Andersen, M.B., Warthmann, R., et al., 2015. Isotope Fractionation of ^{238}U and ^{235}U during Biologically-Mediated Uranium Reduction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 163: 200–218. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.03.017>
- Stylo, M., Neubert, N., Wang, Y.H., et al., 2015. Uranium Isotopes Fingerprint Biotic Reduction. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 112(18): 5619–5624. <https://doi.org/10.1073/pnas.1421841112>
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985. The Continental Crust: Its Composition and Evolution. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 42(3): 196–197. [https://doi.org/10.1016/0031-9201\(86\)90093-2](https://doi.org/10.1016/0031-9201(86)90093-2)
- Telus, M., Dauphas, N., Moynier, F., et al., 2012. Iron, Zinc, Magnesium and Uranium Isotopic Fractionation during Continental Crust Differentiation: The Tale from Migmatites, Granitoids, and Pegmatites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 97: 247–265. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.08.024>
- Tissot, F.L.H., Dauphas, N., 2015. Uranium Isotopic Compositions of the Crust and Ocean: Age Corrections, U Budget and Global Extent of Modern Anoxia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 167: 113–143. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.06.034>
- Uvarova, Y.A., Kyser, T.K., Geagea, M.L., et al., 2014. Variations in the Uranium Isotopic Compositions of Uranium Ores from Different Types of Uranium Deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 146: 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.09.034>
- Valley, J.W., Cavosie, A.J., Ushikubo, T., et al., 2014. Hadean Age for a Post-Magma-Ocean Zircon Confirmed by Atom-Probe Tomography. *Nature Geoscience*, 7(3): 219–223. <https://doi.org/10.1038/ngeo2075>
- Wang, X.L., Johnson, T.M., Lundstrom, C.C., 2015a. Isotope Fractionation during Oxidation of Tetravalent Uranium by Dissolved Oxygen. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 150: 160–170. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.12.007>
- Wang, X.L., Johnson, T.M., Lundstrom, C.C., 2015b. Low Temperature Equilibrium Isotope Fractionation and Isotope Exchange Kinetics between U(IV) and U(VI). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 158: 262–275. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.03.006>
- Wang, X.L., Ossa, F.O., Hofmann, A., et al., 2020. Uranium Isotope Evidence for Mesoproterozoic Biological Oxygen Production in Shallow Marine and Continental Settings. *Earth and Planetary Science Letters*, 551: 116583. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2020.116583>
- Wang, X.L., Planavsky, N.J., Hofmann, A., et al., 2018. A Mesoproterozoic Shift in Uranium Isotope Systematics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 238: 438–452. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.07.024>
- Wang, X.L., Planavsky, N.J., Reinhard, C.T., et al., 2016. A Cenozoic Seawater Redox Record Derived from $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ in Ferromanganese Crusts. *American Journal of Science*, 316(1): 64–83. <https://doi.org/10.2475/01.2016.02>
- Wei, G.Y., Planavsky, N.J., Tarhan, L.G., et al., 2018. Marine Redox Fluctuation as a Potential Trigger for the Cambrian Explosion. *Geology*, 46(7): 587–590. <https://doi.org/10.1130/g40150.1>
- Weyer, S., Anbar, A.D., Gerdes, A., et al., 2008. Natural Fractionation of $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(2): 345–359. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.11.012>
- Wignall, P.B., Twitchett, R.J., 1996. Oceanic Anoxia and the End Permian Mass Extinction. *Science*, 272(5265): 1155–1158. <https://doi.org/10.1126/science.272.5265.1155>
- Wohlert, A., Wood, B.J., 2017. Uranium, Thorium and REE Partitioning into Sulfide Liquids: Implications for Reduced S-Rich Bodies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 205: 226–244. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.01.050>
- Wood, B.J., Blundy, J.D., Robinson, J.A.C., 1999. The Role of Clinopyroxene in Generating U-Series Disequilibrium during Mantle Melting. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(10): 1613–1620. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00302-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00302-0)
- Xiang, L., Zhang, H., Schoepfer, S.D., et al., 2020. Oceanic Redox Evolution around the End-Permian Mass Extinction at Meishan, South China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 544: 109626. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2020.109626>
- Zhang, F.F., Algeo, T.J., Romaniello, S.J., et al., 2018a. Congruent Permian–Triassic $\delta^{238}\text{U}$ Records at Panthalassic and Tethyan Sites: Confirmation of Global-Oceanic Anoxia and Validation of the U-Isotope Paleoredox Proxy. *Geology*, 46(4): 327–330. <https://doi.org/10.1130/g39695.1>
- Zhang, F.F., Dahl, T.W., Lenton, T.M., et al., 2020a. Extension

- sive Marine Anoxia Associated with the Late Devonian Hangenberg Crisis. *Earth and Planetary Science Letters*, 533:115976. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.115976>
- Zhang, F.F., Lenton, T.M., del Rey, Á., et al., 2020b. Uranium Isotopes in Marine Carbonates as a Global Ocean Paleoredox Proxy: A Critical Review. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 287: 27–49. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.05.011>
- Zhang, F.F., Romaniello, S.J., Algeo, T.J., et al., 2018b. Multiple Episodes of Extensive Marine Anoxia Linked to Global Warming and Continental Weathering Following the Latest Permian Mass Extinction. *Science Advances*, 4(4):e1602921. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1602921>
- Zhang, F.F., Shen, S.Z., Cui, Y., et al., 2020c. Two Distinct Episodes of Marine Anoxia during the Permian-Triassic Crisis Evidenced by Uranium Isotopes in Marine Dolostones. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 287:165–179. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.01.032>
- Zhang, X., Zhao, X.Y., Yang, Z.S., 2019. Thermal History of Nianzha Gold Deposit: Constraints from Zircon U-Pb, (U-Th)/He and Apatite Fission Track Geochronology. *Earth Science*, 44(6): 2039–2051 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 冯乾乾, 邱楠生, 常健, 等, 2018. 房山岩体构造—热演化: 来自 (U-Th)/He 年龄的约束. *地球科学*, 43(6): 1972–1982.
- 李高军, 李来峰, 李乐, 等, 2019. 河流铀同位素的控制机理及其对风化限制理论的启示意义. *矿物岩石地球化学通报*, 38(1): 11–17, 203.
- 张雄, 赵晓燕, 杨竹森, 2019. 念扎金矿床热历史: 锆石 U-Pb、(U-Th)/He 及磷灰石裂变径迹年代学的制约. *地球科学*, 44(6): 2039–2051.